



PATENTS

\$

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

U.S. Patent No: 6,753,366)
Application No: 09/485,288) Art Unit: 1714
Issued: June 22, 2004) Examiner: Szekely, Peter
Inventors: Thomas Eckel, *et al.*)
Title: Flame Resistant ABS)
Polycarbonate Mouldable)
Materials)

**REQUEST FOR CERTIFICATE OF CORRECTION OF ISSUED PATENT
PURSUANT TO 37 C.F.R. §1.323**

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Attention: Certificate of Correction Branch
Patent Issue Division

Certificate
DEC 03 2007
of Correction

Sir:

Request is hereby made, pursuant to 37 C.F.R. §1.323, for a Certificate of Correction of Issued Patent for the reasons set forth below. The text of the correction is submitted on the Certificate of Correction form PTO/SB/44, attached hereto.

The patent as published contained a mistake of a clerical and typographical nature, correction of which is hereby requested. The mistake does not appear to be the fault of the Office. This correction does not constitute new matter or require reexamination.

The clerical and typographical error for which Applicants respectfully request correction appear in U.S. Patent 6,753,366 as follows:

In the specification:

11/29/2007 SZEWDIE1 00000168 090528 6753366
01 FC:1811 100.00 DA

DEC 03 2007

Column 7, line 2, "50%" should be changed to --50 wt.-%--

The clerical and typographical error was a result of a mistranslation of the priority documents, namely German application DE 197 34 659 (attached hereto as Exhibit A) and PCT application WO99/07780 (attached hereto as Exhibit B), and the error is clearly evident from the prosecution history. The German priority document (DE 197 34 659) discloses (at page 5, line 40) "50 Gew-%," as does PCT application WO99/07780 (at page 12, line 13). "Gew-%" is shorthand for "Gewichts-%," which is properly translated as "wt.-%." (See Declaration of Doreen Steventon, attached hereto as Exhibit C).

Also, the "d₅₀" value (at Column 7, line 1) was a subject of contention in the course of prosecution, and rejections based on U.S. Patent 5,672,645 (attached hereto as Exhibit D) and U.S. Patent 5,849,827 (attached hereto as Exhibit E) were both overcome. Both documents describe the "d₅₀" value as predicated on "wt.-%". (See U.S. Patent 5,672,645 at Column 6, line 42, and U.S. Patent 5,849,827 at Column 5, line 34). Declaratory data (See Declaration of Thomas Eckel, filed May 12, 2003, attached hereto as Exhibit F) was also presented during the prosecution of the '366 patent, which showed the criticality of particle size in the context of the invention. This data was accepted by the Examiner, and underscores the fact that the claimed parameter ("d₅₀") was also understood by the Examiner to be similarly predicated on "wt.-%".

The correction "does not involve such changes in the patent as would constitute new matter or would require reexamination." 35 U.S.C. 255. Further, the error is clearly evident to one of skill in the art reading the intrinsic evidence, and its correction does not broaden the claims. It is therefore proper. See *Central Admixture Pharmacy Services, Inc. v. Advanced Cardiac Solutions, P.C.*, 482 F.3d 1347, 1353-55 (Fed. Cir. 2007).

Applicants respectfully request entry of this correction and issuance of a Certificate of Correction.

Pursuant to 37 C.F.R. §1.20(a) the Commissioner is hereby authorized to charge the appropriate fee associated with this request and to charge any deficiencies which may be required or credit any overpayment to Deposit Account Number 09-0528.

If there are any issues that need to be resolved, a telephone call to the undersigned attorney at (302) 252-4325 is respectfully solicited.

Respectfully submitted,

11/28/07
Date

Oleh V. Bilynsky
Oleh V. Bilynsky
Registration No. 50,563

WOMBLE CARLYLE SANDRIDGE & RICE, PLLC
222 Delaware Avenue
Wilmington, DE 19801
(302) 252-4325 (Telephone)
(302) 661-7725 (Facsimile)

(57811.0004.0)

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION**Page 1 of 1

PATENT NO. : 6,753,366

APPLICATION NO.: 09/485,288

ISSUE DATE : June 22, 2004

INVENTOR(S) : Thomas Eckel et al.

It is certified that an error appears or errors appear in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the specification:

Column 7, line 2, change "50%" to --50 wt.-%--.

MAILING ADDRESS OF SENDER (Please do not use customer number below):

Womble Carlyle Sandridge & Rice, PLLC
222 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801

This collection of information is required by 37 CFR 1.322, 1.323, and 1.324. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1.0 hour to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Attention Certificate of Corrections Branch, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

DEC 03 2007

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION**

Page 1 of 1

PATENT NO. : 6,753,366

APPLICATION NO.: 09/485,288

ISSUE DATE : June 22, 2004

INVENTOR(S) : Thomas Eckel et al.

It is certified that an error appears or errors appear in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the specification:

Column 7, line 2, change "50%" to --50 wt.-%--.

MAILING ADDRESS OF SENDER (Please do not use customer number below):

Womble Carlyle Sandridge & Rice, PLLC
222 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801

This collection of information is required by 37 CFR 1.322, 1.323, and 1.324. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1.0 hour to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Attention Certificate of Corrections Branch, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

DEC 08 2007

**UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION**Page 1 of 1

PATENT NO. : 6,753,366

APPLICATION NO.: 09/485,288

ISSUE DATE : June 22, 2004

INVENTOR(S) : Thomas Eckel et al.

It is certified that an error appears or errors appear in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

In the specification:

Column 7, line 2, change "50%" to --50 wt.-%--.

MAILING ADDRESS OF SENDER (Please do not use customer number below):

Womble Carlyle Sandridge & Rice, PLLC
222 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801

This collection of information is required by 37 CFR 1.322, 1.323, and 1.324. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1.0 hour to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Attention Certificate of Corrections Branch, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

DEC 03 2007



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 34 659 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 34 659.6
⑳ Anmeldetag: 11. 8. 97
㉑ Offenlegungstag: 18. 2. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 69/00
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 J 5/00
C 08 L 25/04
C 08 K 5/53

DE 197 34 659 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE;
Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Eichenauer, Herbert, Dr., 41539 Dormagen, DE;
Alberts, Heinrich, Dr., 51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen
⑤⑦ Thermoplastische flammwidrige Formmassen enthaltend
A. 40 bis 90 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyesterarbonat
B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Ppropfpolymerisat von
B.1 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Ppropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 0° C und eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,20 bis 0,35 µm,
C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat,
D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung
E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

DE 197 34 659 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine deutlich verbesserte Reißfestigkeit und Streckspannung sowie einen herausragenden Zug-E-Modul aufweisen.

In EP-A-0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flaminschutzadditive beschrieben. Für bestimmte Einsatzzwecke ist das mechanische Eigenschaftsniveau dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

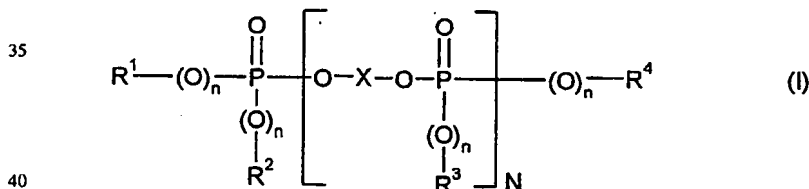
In der EP-A-0 704 488 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfcopolymerisaten mit einer speziellen Pfcobasis in bestimmten Mengenverhältnissen beschrieben. Diese Formmassen weisen eine sehr gute Kerbschlagzähigkeit auf und können gegebenenfalls mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Elastizitätsbeanspruchung reicht das mechanische Eigenschaftsniveau nicht immer aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Reißfestigkeit und einen ausgezeichneten Zug-E-Modul neben der erforderlichen hohen Flammwidrigkeit aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D (s. u.) und Pfcopolymerisat aus einer Pfcobasis bestimmter Teilchengröße enthalten, zu Formkörper mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau, insbesondere auch unter erhöhter Elastizitätsbeanspruchung, verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyesterpolycarbonat
- B) 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfcopolymerisat von
 - B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
 - B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfcobasen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -10^{\circ}\text{C}$ und einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm , vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm
- C) 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat
- D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligo-Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



worin

- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,
- n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- N 0 bis 30 und
- X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,
- E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E 100 ergibt.

Besonders bevorzugte Formmassen sind solche, bei denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten B : C zwischen 2 : 1 und 1 : 4, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 3 liegt.

In den erfindungsgemäßen Formmassen liegt die Komponente D vorzugsweise als eine Mischung von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen, wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) vor, wobei die Mischung ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 6, aufweist.

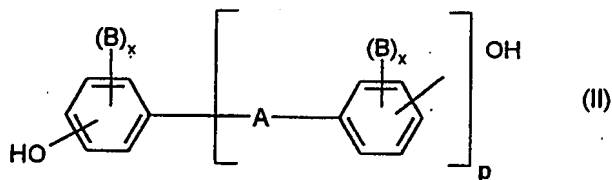
Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyesterpolycarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyesterpolycarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehaloge-

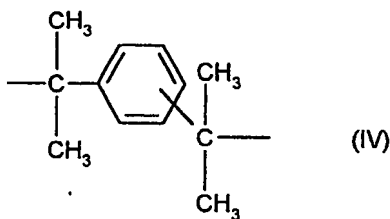
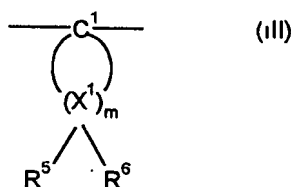
niden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)



wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können, oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)



B jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X¹ Kohlenstoff und

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 28 42 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w, gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugs-

weise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 33 34 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1 : 20 und 20 : 1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C_1 - C_{22} -Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C_1 - C_{22} -Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0, 1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 29 40 024 und DE-OS 30 07 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 250°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pffropfcopolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pffropfundlagen mit Glasübergangstemperaturen $<0^\circ\text{C}$, vorzugsweise $<-20^\circ\text{C}$, und mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm .

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

B1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pffropfcopolymerisate B. geeignete Pffropfundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pffropfundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von

Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z. B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 0°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

Besonders bevorzugte Polymerisate B. sind z. B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der Pffropfgrundlage B.2 0,20 bis 0,35 μm , vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm .

Die Pffropfcopolymerisate B. werden durch radikalische Polymerisation, z. B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pffropfkautschuke sind ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkyl-ester, wie Chlo-rethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten B. auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pffropfmonomere in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Komponente C

Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(co)polymerisate.

Geeignet sind als (Co)Polymerisate C. Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)-Acrylsäure- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_8)$ -Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_8)$ -Alkylester wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_8)$ -Alkylester (wie z. B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

(Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pffropfpolymerisation der Komponente B. als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden.

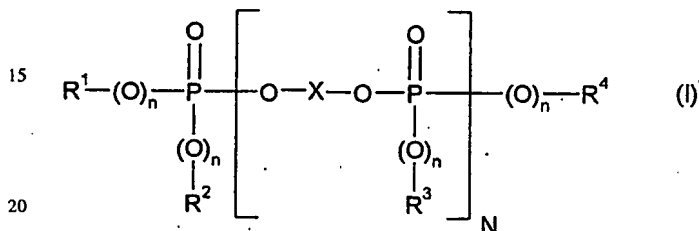
Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte der Pfpfopolymerisation von B. nicht ein.

Für bestimmte Einsatzzwecke sollte jedoch die Komponente C in den erfindungsgemäßen Formmassen vorliegen.

- Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B : C zwischen 2 : 1 und 1 : 4, vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 2, liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Wertenniveau zu erreichen.

Komponente D

- Die Komponente D ist eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphorverbindung der Formel (I)



- In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die, oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

- X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z. B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

- Als erfindungsgemäße Komponente D werden Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von Oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

- Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Tri-kresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Tri-kresylphosphinoxid.

Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

- Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z. B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z. B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177).

Komponente E

- Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

- Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit Emulsionen

der Pfröpppolymerisate B) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfröpppolymerisates B) mit einer feinteiligen Emulsion eines Tetraethylenpolymerisates E) vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfröpppolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfröpppolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfröpppolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummolybdat, Zinkborat, Ammoniumborat, Bariummetaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A) bis E) und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleierungsmittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

Pfröpppolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D.1

Mischung aus m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyrolflex RDP der Firma Akzo) und Triphenylphosphat (TPP) im Gewichtsverhältnis 3 : 1.

5

Komponente D.2

Triphenylphosphat (TPP) als Vergleich.

10

Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

15

Herstellung von E

20

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

25

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenknetter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

30

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

35

Die Bestimmung der Streckspannung erfolgt nach ISO 527.

Die Bestimmung der Reißfestigkeit (Zugversuch) erfolgt nach ISO 527/DIN 53 455.

40

45

50

55

60

65

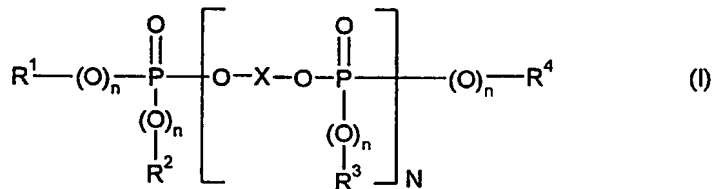
Tabelle 1

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	83,8	83,8
B	4,3	4,3
C	2,7	2,7
D.1	-	6,8
D.2	6,8	-
E	2,4	2,4
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	107	110
Reißfestigkeit [N/mm ²]	47,2	49,7
Streckspannung [N/mm ²]	58,0	61,1
Zug-E-Modul [N/mm ²]	2628	2651

Patentansprüche

1. Thermoplastische flammwidrige Formmassen enthaltend
 - A. 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyester碳酸
 - B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
 - B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
 - B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen <0°C und eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,20 bis 0,35 µm,
 - C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,
 - D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligo-Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

R¹, R², R³ und R⁴, unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁- bis C₈-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder Alkyl substituiertes C₅- bis C₆-Cycloalkyl, C₆- bis C₂₀-Aryl oder C₇- bis C₁₂-Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.

2. Formmassen nach Anspruch 1, welche 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 0 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C enthalten.
3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei mittlere Teilchendurchmesser d₅₀ der Komponente B

0,25 bis 0,30 µm beträgt.

4. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente B : C zwischen 2 : 1 und 1 : 4 beträgt.

5. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche 10 bis 90 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphatverbindung der Formel (I) und 90 bis 10 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen) wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) enthalten.

6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.

7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche als Monophosphorverbindung der Formel (I) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediethylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid enthalten.

8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Flammenschutzmittels verschieden von Komponente 9 enthalten.

9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D enthalten.

10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche wobei die Ppropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk; Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.

11. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.

12. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.

13. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C08K 5/523, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/07780 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Februar 1999 (18.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04735 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. Juli 1998 (29.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 34 659.6 11. August 1997 (11.08.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). WITTMAN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Lugwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). EICHENAUER, Herbert [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 3, D-41539 Dormagen (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FLAME RESISTANT ABS POLYCARBONATE MOULDABLE MATERIALS (54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-ABS-FORMMASSEN (57) Abstract <p>The invention concerns flame resistant thermoplastic mouldable materials containing A) 40 to 99 parts by weight of polycarbonate or polyester carbonate; B) 0.5 to 60 parts by weight of a grafted polymer containing B.1) 5 to 95 wt. % of one or several vinyl monomers for B.2) 95 to 5 wt. % of one or several grafting substrates with glass transition temperature < 0 °C and mean particle size distribution (value d₅₀) of 0.20 to 0.35 µm; C) 0 to 45 parts by weight of a vinyl thermoplastic copolymer; D) 0.5 to 20 parts by weight of a phosphorus compound; E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin.</p> (57) Zusammenfassung <p>Thermoplastische flammwidrige Formmassen enthaltend A) 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat, B) 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von B.1) 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf B.2) 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen < 0 °C und eine mittlere Teilchengröße (d₅₀-Wert) von 0,20 bis 0,35 µm, C) 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat, D) 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung, E) 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau, insbesondere eine deutlich verbesserte Reißfestigkeit und Streckspannung sowie einen herausragenden Zug-E-Modul aufweisen.

In EP-A-0 363 608 werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer oder Pfropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Für bestimmte Einsatzzwecke ist das mechanische Eigenschaftsniveau dieser Mischungen oft nicht ausreichend.

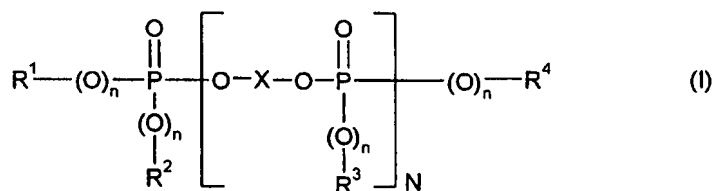
In der EP-A-0 704 488 werden Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigen Copolymerisaten und Pfropfpolymerisaten mit einer speziellen Pfropfbasis in bestimmten Mengenverhältnissen beschrieben. Diese Formmassen weisen eine sehr gute Kerbschlagzähigkeit auf und können gegebenenfalls mit Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstet werden. Für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter Elastizitätsbeanspruchung reicht das mechanische Eigenschaftsniveau nicht immer aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, flammwidrige Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Reißfestigkeit und einen ausgezeichneten Zug-E-Modul neben der erforderlichen hohen Flammwidrigkeit aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß PC/ABS-Formmassen, die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D (s.u.) und Pfropfpolymerisat aus einer Pfropfgrundlage bestimmter Teilchengröße enthalten, zu Formkörper mit einem sehr guten mechanischen Eigenschaftsniveau, insbesondere auch unter erhöhter Elastizitätsbeanspruchung, verarbeitet werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flammwidrige thermoplastische Formmassen enthaltend

- 5
- A. 40 bis 99, vorzugsweise 60 bis 98,5 Gew.-Teile aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat
- B. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 2 bis 25 Gew.-Teile Pfropf-
polymerisat von
- B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmono-
meren auf
- 10 B.2 95 bis 5, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.% einer oder mehrerer Pfropf-
grundlagen mit einer Glasumwandlungstemperatur $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise
 $< -20^{\circ}\text{C}$ und einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm ,
vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm
- 15 C. 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25 Gew.-Teile
thermoplastisches Vinyl(co)polymerisat
- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 1 bis 18 Gew.-Teile, besonders
bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teile, aus wenigstens einer Mono- und wenigstens
20 einer Oligo-Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



25 worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 -
bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl,
und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 - bis C_6 -
Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1

N 0 bis 30 und

5

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

10 E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin,

wobei die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E 100 ergibt.

15 Besonders bevorzugte Formmassen sind solche, bei denen das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:3 liegt.

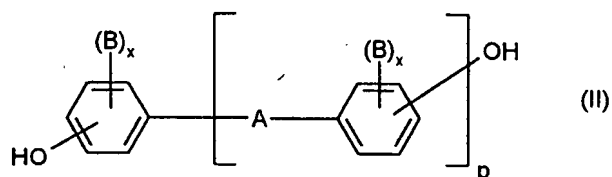
20 In den erfindungsgemäßen Formmassen liegt die Komponente D vorzugsweise als eine Mischung von 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und 10 bis 90 Gew.%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen, wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) vor, wobei die Mischung ein durchschnittliches N von 0,3 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 6, aufweist.

25 **Komponente A**

30 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonates siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

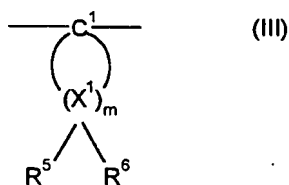
Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester carbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

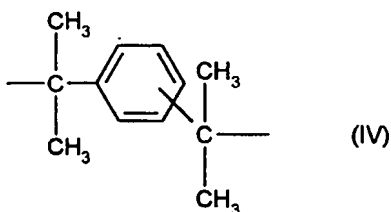


wobei

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆-C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)





- B jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom
- 5 x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- p 1 oder 0 sind, und
- 10 R⁵ und R⁶ für jedes X¹ individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- X¹ Kohlenstoff und
- 15 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einen Atom X¹, R⁵ und R⁶ gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resocin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C₁-C₅-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-

dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

5

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

- 10 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate sind geeignete Kettenabbrecher beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

- 20 Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte (M_w , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

- Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise 25 verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

- 30 Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen

eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

- 5 Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenole, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 10 Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyester-carbonate sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthal-säure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.
- Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der
- 15 Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.
- Bei der Herstellung von Polyester-carbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalo-genid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.
- 20 Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyester-carbonate kom-men außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁-C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂-C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.
- 25 Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und Falle von Monocarbon-säurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.
- 30 Die aromatischen Polyester-carbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

- Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan-2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl)-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.
- In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, vorzugsweise 1,22 bis 1,3 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemisch untereinander eingesetzt werden.

Komponente B

5

Die Komponente B umfaßt ein oder mehrere Pfropfcopolymerisate von

B.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf

10

B.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -20^{\circ}\text{C}$, und mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,20 bis 0,35 μm .

15

Monomere B.1 sind vorzugsweise Gemische aus

B1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C_1 - C_4)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

20

B1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-(C_1 - C_8)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

25

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

30

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

Für die Pfropfpolymerisate B. geeignete Pfropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen /Propylen und
5 gegebenenfalls Dien, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B.
10 gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, daß die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 0°C liegt.

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

15 Besonders bevorzugte Polymerisate B. sind z.B. ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z. B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der
20 Gelanteil der Pfropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen), der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der Pfropfgrundlage B.2 0,20 bis 0,35 μm , vorzugsweise 0,25 bis 0,30 μm .

Die Pfropfcopolymerisate B. werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch
25 Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-P 4 937 285 hergestellt werden.
30

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezo-

gen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkyl-ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrund-

lage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

5 Weitere geeignete Ppropgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit ppropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

10 Der Gelgehalt der Ppropgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

15 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

20 Da bei der Ppropfreaktion die Ppropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Ppropgrundlage aufgeppropft werden, werden erfindungsgemäß unter Ppropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Ppropfmonomere in Gegenwart der Ppropgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

Komponente C

25 Die Komponente C umfaßt ein oder mehrere thermoplastische Vinyl (co)polymerisate.

30 Geeignet sind als (Co)Polymerisate C Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 C.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₄)-Alkylester wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 C.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie z.B. Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie Maleinsäure) und/oder Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

- 15 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1 Styrol und C.2 Acrylnitril.

Die (Co)Polymerisate gemäß C sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente C besitzen vorzugsweise Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

25 (Co)Polymerisate gemäß Komponente C entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere B.1 auf kleine Mengen Kautschuk B.2 gepfropft werden. Die gegebenenfalls erfindungsgemäß auch einzusetzende Menge an C bezieht diese Nebenprodukte der Pfropfpolymerisation von B nicht ein.

30 Für bestimmte Einsatzzwecke sollte jedoch die Komponente C in den erfindungsgemäßen Formmassen vorliegen.

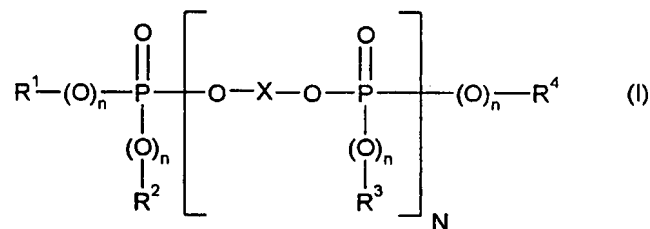
Liegt die Komponente C in den Formmassen vor, so sollte das Gewichtsverhältnis der Komponenten B:C zwischen 2:1 und 1:4, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:2, liegen, um für bestimmte Einsatzzwecke das gewünschte mechanische Wertenniveau zu erreichen.

5

Komponente D

Die Komponente D ist eine Mischung aus wenigstens einer Mono- und wenigstens einer Oligomeren-Phosphorverbindung der Formel (I)

10



15

In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

20

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen der Formel (II) ab. Bevorzugte Diphenole sind z.B. Diphenylphenol, Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

25

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise für einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

5 Als erfindungsgemäße Komponente D werden Mischungen aus vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 40 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphorverbindung der Formel (I) und wenigstens einer oligomeren Phosphorverbindung beziehungsweise eines Gemisches von Oligomeren Phosphorverbindungen in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 88 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Phosphorverbindungen, eingesetzt.

10

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, 15 Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid.

20 Die Mischungen aus monomeren und oligomeren Phosphorverbindungen der Formel (I) weisen durchschnittliche N-Werte von 0,3 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6 auf.

Die Phosphorverbindungen gemäß Komponente D sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 363 608, EP-A 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 25 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Komponente E

30 Die fluorierten Polyolefine E) sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C, in der Regel von über 100°C, Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von

0,05 bis 1 000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E) eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen(Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefin sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; "Fluoropolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970-1971, Band 47, Nr. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastica Encyclopedia", 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C. (Nähere Einzelheiten s. z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,5 und 1 000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E) mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate B) eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E) sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1 000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B) und E) wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B) mit einer feinteiligen Emulsion eines

Tetraethylenpolymerisates E) vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 35 Gew.-%.

- 5 Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B kann den Anteil des Pfropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pfropfpolymerisat und fluoriertem Polyolefinen einschließen.

10 In der Emulsionsmischung liegt das Gleichgewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

20

Die erfindungsgemäßen Formmassen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Anmtistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

- 25 Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüberhinaus noch feinstteilige, anorganische Pulver in einer Menge bis zu 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen, enthalten.

30 Feinstteilige anorganische Verbindungen bestehen aus Verbindungen eines oder mehrerer Metalle der 1. bis 5. Hauptgruppe oder 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit mindestens einem

Element ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.

5 Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige Oxide, Sulfate, Sulfite, Sulfide, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate, Hydride, Phospite oder Phosphonate.

10 Bevorzugte feinstteilige anorganischen Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Al₂O₃, AlO(OH), ZrO₂, Sb₂O₃, SiO₂, Eisenoxide, Na₂SO₄, BaSO₄, Vanadianoxide, Zinkborat, Silicate wie Al-Silikate, Mg-Silikate, ein, zwei, dreidimensionale Silikate, Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar. Desweiteren können diese nanoskaligen Partikel mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

15 Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

20 Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d₅₀, ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al. Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

25 Die anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

30 Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren der Bestandteile der Formmasse und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven, anderen Additiven, Monomeren, Lösungsmitteln, in Komponente A oder die Cofällung von Dispersionen der Pfropfkautschuke mit Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien dar.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flamm-
schutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flammenschutzmittel organische
5 Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische
Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin,
Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-
Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Antimonoxide, Bariummetaborat,
Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdenoxid, Ammoniummo-
10 lybdat, Zinkborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen
genannt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A) bis E) und
gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pig-
15 menten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden
hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und
bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern,
Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert,
wobei die Komponente E) vorzugsweise in Form der bereits erwähnten koagulierten
20 Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl suk-
zessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur)
als auch bei höherer Temperatur.

25 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer
ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer
sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigen-
schaften, insbesondere ihrer herausragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Form-
30 körpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an
Bruchbeständigkeit.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büro-

5 maschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch

10 Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen

15 Formmassen.

Beispiele**Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,252, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

- 10 Pffropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

- 15 **Komponente C**
- 20 Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente D.1

- 25 Mischung aus m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyrolflex RDP der Firma Akzo) und Triphenylphosphat (TPP) im Gewichtsverhältnis 3:1.

Komponente D.2

- 30 Triphenylphosphat (TPP) als Vergleich.

Komponente E

5 Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß o.g. Komponente B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren
10 Latexteilchendurchmesser von $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$.

Herstellung von E

15 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des SAN-Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und
20 danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

25 Das Mischen der Komponenten erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270 E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 (ISO 306) an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³.

30

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach DIN 53 457/ISO 527.

Die Bestimmung der Streckspannung erfolgt nach ISO 527

Die Bestimmung der Reißfestigkeit (Zugversuch) erfolgt nach ISO 527/DN 53455

Tabelle 1

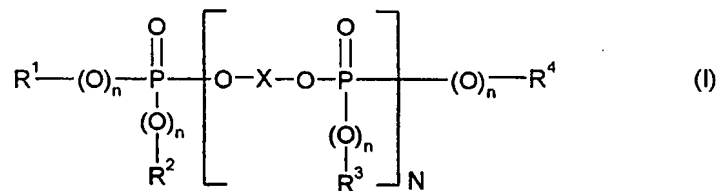
5

Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1 (Vergleich)	2
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	83,8	83,8
B	4,3	4,3
C	2,7	2,7
D.1	-	6,8
D.2	6,8	-
E	2,4	2,4
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	107	110
Reißfestigkeit [N/mm ²]	47,2	49,7
Streckspannung [N/mm ²]	58,0	61,1
Zug-E-Modul [N/mm ²]	2628	2651

Patentansprüche**1. Thermoplastische flammwirdrige Formmassen enthaltend**

- 5 A. 40 bis 99 Gew.-Teile thermoplastisches Polycarbonat oder Polyester-carbonat
- B. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat von
- 10 B.1 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylmonomeren auf
- B.2 95 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glas-
übergangstemperaturen $< 0^{\circ}\text{C}$ und eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -
Wert) von 0,20 bis 0,35 μm ,
- 15 C. 0 bis 45 Gew.-Teile thermoplastisches Vinylcopolymerisat,
- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile einer Mischung aus wenigstens einer Mono- und
wenigstens einer Oligo-Phosphorverbindung der Formel (I)
- 20



worin

- 25 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls
halogeniertes C_1 - bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen
und/oder Alkyl substituiertes C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{20} -Aryl
oder C_7 - bis C_{12} -Aralkyl,

- n unabhängig voneinander, 0 oder 1
- N 0 bis 30 und
- 5 X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten, und
- E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile fluoriertes Polyolefin.
- 10 2. Formmassen nach Anspruch 1, welche 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente B und 0 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C enthalten.
3. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 und 2, wobei mittlere Teilchenmesser d_{50} der Komponente B 0,25 bis 0,30 μm beträgt.
- 15 4. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente B:C zwischen 2:1 und 1:4 beträgt.
5. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche 10 bis 90 Gew.-%, wenigstens einer Monophosphatverbindung der Formel (I) und 90 bis 10 Gew.-%, (jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Phosphorverbindungen) wenigstens einer Oligophosphorverbindung der Formel (I) enthalten.
- 20 6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel (I) N einen durchschnittlichen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
7. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche als Monophosphorverbindung der Formel (I) Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphe-
- 30

nylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid enthalten.

- 5 8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche bis zu 35 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines Flamm-
schutzmittels verschieden von Komponente D enthalten.
- 10 9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D enthalten.
- 10 10. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche wobei die Pfropfgrundlage B.2 ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.
- 15 11. Formmassen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend eine feinstteilige Verbindung der 1. bis 5. Hauptgruppe oder der 1. bis 8. Neben-
gruppe des Periodensystems mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Schwefel, Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Silicium.
- 20 12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche welche mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließhilfsmittel und/oder Antistatika enthalten.
- 25 13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
14. 14. Formkörper, hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 98/04735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08K5/523 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 see page 7, line 39 - page 9, line 20; claims 1,3,5,8,10; examples ---	1,3,5, 10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12 March 1997 see examples ---	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27 April 1994 see page 5, line 19 - page 7, line 7 -----	1,3,6,10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1998

Date of mailing of the international search report

23/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter: nal Application No

PCT/EP 98/04735

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
			JP 7082466 A	28-03-1995
			US 5672645 A	30-09-1997
EP 761746	A	12-03-1997	DE 19530200 A	20-02-1997
EP 594021	A	27-04-1994	DE 4235642 A	28-04-1994
			DE 59307987 D	19-02-1998
			ES 2111118 T	01-03-1998
			JP 6192553 A	12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/523 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 siehe Seite 7, Zeile 39 - Seite 9, Zeile 20; Ansprüche 1,3,5,8,10; Beispiele	1,3,5,10,13
A	EP 0 761 746 A (BAYER) 12. März 1997 siehe Beispiele	1,11
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27. April 1994 siehe Seite 5, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 7	1,3,6,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Dezember 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 640655	A	01-03-1995	DE	4328656 A	02-03-1995
			JP	7082466 A	28-03-1995
			US	5672645 A	30-09-1997
EP 761746	A	12-03-1997	DE	19530200 A	20-02-1997
EP 594021	A	27-04-1994	DE	4235642 A	28-04-1994
			DE	59307987 D	19-02-1998
			ES	2111118 T	01-03-1998
			JP	6192553 A	12-07-1994

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Thomas Eckel et al.
Serial No. : 09/485,288
Filed : February 7, 2000
For : FLAME RESISTANT ABS POLYCARBONATE
MOLDABLE MATERIALS
Art Unit : 1714
Examiner : Peter A. Szekely

DECLARATION

- 1) I, Doreen Steventon BA, of Kreuzbroicher Str. 13, 51375 Leverkusen, Germany, declare as follows:
 - a) I was born in Compton Bishop, Somerset, England in 1950 and lived in England until 1974;
 - b) I was awarded a Joint Honours Degree in French and German at the University of Hull, England, in 1972 and
 - c) I have been employed as a translator of chemical, technical, legal and other texts in the Patent Department of the Bayer company in Leverkusen since 1976.
- 2) I hereby confirm that the correct translation of the German word "Gewichtsprozent" into the English language is "percentage by weight" and of the corresponding German abbreviation "Gew.-%" is "wt. %".

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed in Leverkusen, this 14th day of November, 2007,

(Doreen Steventon)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Thomas Eckel et al.
Serial No. : 09/485,288
Filed : February 7, 2000
For : FLAME RESISTANT ABS POLYCARBONATE
MOLDABLE MATERIALS
Art Unit : 1714
Examiner : Peter A. Szekely

DECLARATION

- 1) I, Doreen Steventon BA, of Kreuzbroicher Str. 13, 51375 Leverkusen, Germany, declare as follows:
 - a) I was born in Compton Bishop, Somerset, England in 1950 and lived in England until 1974;
 - b) I was awarded a Joint Honours Degree in French and German at the University of Hull, England, in 1972 and
 - c) I have been employed as a translator of chemical, technical, legal and other texts in the Patent Department of the Bayer company in Leverkusen since 1976.
- 2) I hereby confirm that the correct translation of the German word "Gewichtsprozent" into the English language is "percentage by weight" and of the corresponding German abbreviation "Gew.-%" is "wt. %".

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed in Leverkusen, this 14th day of November, 2007,

A handwritten signature in cursive script, reading "Doreen Steventon", is written over a horizontal line.

(Doreen Steventon)



US005672645A

United States Patent [19]

Eckel et al.

[11] Patent Number: **5,672,645**[45] Date of Patent: **Sep. 30, 1997**[54] **FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS
MOULDING COMPOUNDS RESISTANT TO
STRESS CRACKING**[75] Inventors: **Thomas Eckel, Dormagen; Dieter
Wittmann, Köln; Manfred Öller,
Krefeld; Heinrich Alberts, Odenthal,**
all of Germany[73] Assignee: **Bayer AG, Leverkusen, Germany**[21] Appl. No.: **764,747**[22] Filed: **Dec. 12, 1996****Related U.S. Application Data**

[63] Continuation of Ser. No. 516,899, Aug. 18, 1995, abandoned, which is a continuation of Ser. No. 290,544, Aug. 15, 1994, abandoned.

[30] **Foreign Application Priority Data**

Aug. 26, 1993 [DE] Germany 43 28 656.9

[51] Int. Cl.⁶ **C08K 5/523**[52] U.S. Cl. **524/127; 524/145**[58] Field of Search **524/126, 127,
524/141**[56] **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**

4,914,144	4/1990	Muehlbach et al.	524/145
4,983,658	1/1991	Kress et al.	524/141
5,030,675	7/1991	Wittmann et al.	524/141
5,036,126	7/1991	Rinehart et al.	524/141
5,061,745	10/1991	Wittmann et al.	524/141
5,122,556	6/1992	Kambour	524/141
5,157,065	10/1992	Fuhr et al.	524/141
5,204,394	4/1993	Gosens et al.	524/127
5,272,193	12/1993	Fuhr et al.	524/141
5,276,078	1/1994	Ogoe et al.	524/145
5,290,836	3/1994	Truyen	524/127
5,292,786	3/1994	Gaggar et al.	524/127
5,302,646	4/1994	Vilasagar et al.	524/141

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

174 493 3/1986 European Pat. Off. .

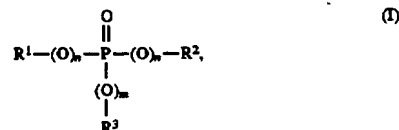
363 608	4/1990	European Pat. Off. .
491 986	7/1992	European Pat. Off. .
521 628	1/1993	European Pat. Off. .
594 021	4/1994	European Pat. Off. .
59-024736	2/1984	Japan .
59-045351	3/1984	Japan .

Primary Examiner—Veronica P. Hoke
Attorney, Agent, or Firm—Connolly and Hutz

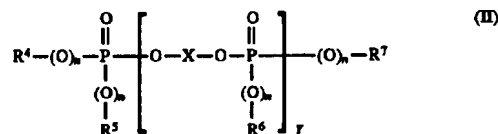
[57] **ABSTRACT**

Flame resistant, thermoplastic molding compounds containing

- A) 40 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate,
 B) 3 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer,
 C) 0.5 to 40 parts by weight of a graft polymer,
 D) 0.5 to 20 parts by weight of a mixture of
 D.1) 10 to 90 wt. %, related to D) . of a monophosphorus compound of the formula (I)



- D.2) 90 to 10 wt. %, related to D), of an oligomeric phosphorus compound of the formula (II)



and

- E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 and a fluorine content of 65 to 76 wt. %.

11 Claims, No Drawings

FLAME RESISTANT POLYCARBONATE/ABS MOULDING COMPOUNDS RESISTANT TO STRESS CRACKING

This application is a continuation of application Ser. No. 08/516,899 filed on Aug. 18, 1995 now abandoned, which in turn is a continuation of Ser. No. 08/290,544, filed on Aug. 15, 1994 now abandoned.

The present invention relates to flame resistant polycarbonate/ABS moulding compounds whose stress cracking resistance is substantially improved by a combination of additives comprising a monophosphorus compound and an oligomeric phosphorus compound.

EP-A 0 174 493 (U.S. Pat. No. 4,983,658) describes flameproofed polymer blends containing halogen prepared from an aromatic polycarbonate, a graft copolymer containing styrene, monophosphates and a special polytetrafluoroethylene formulation. While these blends do indeed have adequate fire behaviour and mechanical properties, they may be deficient in stress cracking resistance.

U.S. Pat. No. 5,030,675 describes flame resistant, thermoplastic moulding compounds prepared from an aromatic polycarbonate, ABS polymer, polyalkylene terephthalate together with monophosphates and fluorinated polyolefins as flame retardants. Good stress cracking resistance is accompanied by deficiencies in notched impact strength, together with unsatisfactory thermal stability when exposed to elevated temperatures, such as for example during processing.

Diphosphates are known as flame retardants. JA 59 202 240 describes the production of such a product from phosphorus oxychloride, diphenols such as hydroquinone or bisphenol A and monophenols such as phenol or cresol. These diphosphates may be used as flame retardants in polyamide or polycarbonate. However, this publication contains no indication of any improvement in stress cracking resistance by adding the oligomeric phosphate to polycarbonate moulding compounds in conjunction with polyalkylene terephthalates. EP-A 0 363 608 (=U.S. Pat. No. 5,204,394) describes polymer blends prepared from an aromatic polycarbonate, a Copolymer or graft copolymer containing styrene, together with oligomeric phosphates as flame retardants. U.S. Pat. No. 5,061,745 describes polymer blends prepared from an aromatic polycarbonate, ABS graft copolymer and/or a copolymer containing styrene and monophosphates as flame retardants. The stress cracking resistance of these blends is often inadequate for the production of thin-walled casing components.

It has surprisingly now been found that flame resistant polycarbonate/ABS moulding compounds with excellent stress cracking resistance may be produced if a combination of additives comprising a monophosphorus compound and an oligomeric phosphorus compound is added. Particularly elevated stress cracking resistance is achieved if the ratio by weight of the monophosphorus compound to the oligomeric phosphorus compound is within the range 90:10 to 10:90. These moulding compounds are particularly suitable for the production of thin-walled mouldings (computer equipment casing parts), where elevated processing temperatures and pressures result in the exposure of the material used to considerable stress.

The present invention provides flame resistant, thermoplastic moulding compounds prepared from

A) 40 to 98 parts by weight, preferably 50 to 95 parts by weight, particularly preferably 60 to 90 parts by weight of an aromatic polycarbonate,

B) 3 to 50, preferably 5 to 40 parts by weight of a vinyl copolymer prepared from

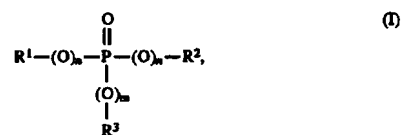
B.1) 50 to 98, preferably 60 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, ring-substituted styrenes, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylates or mixtures thereof and

B.2) 50 to 2, preferably 40 to 5 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylates, maleic anhydride, N-substituted maleimides and mixtures thereof,

C) 0.5 to 40 parts by weight, preferably 1 to 20 parts by weight, particularly preferably 2 to 12 parts by weight of a graft polymer,

D) 0.5 to 20 parts by weight, preferably 1 to 18 parts by weight, particularly preferably 2 to 15 parts by weight of a mixture of

D.1) 10 to 90 wt. %, preferably 12 to 50, in particular 14 to 40 wt. %, very particular 15 to 40 wt. % (related to the total quantity of D) of a monophosphorus compound of the formula (I)



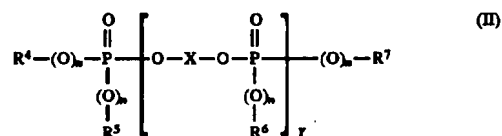
in which

R^1 , R^2 and R^3 mutually independently mean optionally halogenated C_1 - C_8 alkyl, C_6 - C_{20} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl

m means 0 or 1 and

n means 0 or 1 and

D.2) 90 to 10 wt. %, preferably 88 to 50, in particular 86 to 60 wt. %, very particular 85 to 60 wt. % (related to the total amount of D) of an oligomeric phosphorus compound of the formula (II)



in which

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 mutually independently mean C_1 - C_8 alkyl, C_7 - C_8 cycloalkyl, C_6 - C_{10} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl,

n mutually independently mean 0 or 1,

y means 1 to 5 and

X means a mono- or polycyclic aromatic residue with 6 to 30 C atoms,

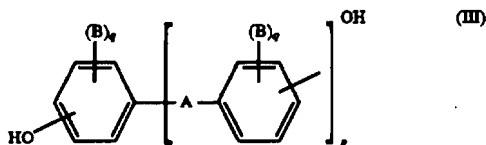
and

E) 0.05 to 5 parts by weight, preferably 0.1 to 1 part by weight, particularly preferably 0.1 to 0.5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 and a fluorine content of 65 to 76 wt. %. The sum of all the parts by weight A+B+C+D+E is 100.

COMPONENT A

Suitable component A thermoplastic, aromatic polycarbonates according to the invention are those based on diphenols of the formula (III)

3



in which

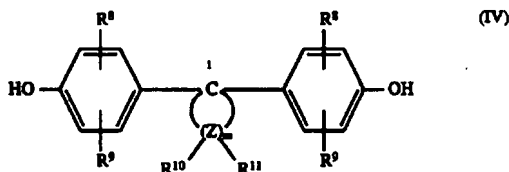
A is a single bond, C₁-C₃ alkylene, C₂-C₃ alkylidene, C₅-C₆ cycloalkylidene, —S— or —SO₂—,

B is chlorine, bromine,

q is 0, 1 or 2 and

p is 1 or 0

or alkyl-substituted dihydroxyphenylcycloalkanes of the formula (IV).



in which

R⁸ and R⁹ mutually independently mean hydrogen, halogen, preferably chlorine or bromine, C₁-C₈ alkyl, C₅-C₆ cycloalkyl, C₆-C₁₀ aryl, preferably phenyl, and C₇-C₁₂ aralkyl, preferably phenyl-C₁-C₄-alkyl, in particular benzyl, m means an integer of 4, 5, 6 or 7, preferably 4 or 5,

R¹⁰ and R¹¹ mean, individually selectable for each Z, and mutually independently hydrogen or C₁-C₈ alkyl and

Z means carbon, provided that on at least one Z atom, R¹⁰ and R¹¹ simultaneously mean alkyl.

Suitable diphenols of the formula (III) are, for example, hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl) propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphenyl) propane, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

Preferred diphenols of the formula (III) are 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

Preferred diphenols of the formula (IV) are 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane and 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentane.

Both homopolycarbonates and copolycarbonates are suitable polycarbonates according to the invention.

Component A may also be a blend of the thermoplastic polycarbonates specified above.

Polycarbonates may be produced in a known manner from diphenols with phosgene using the phase interface process or with phosgene using the homogeneous phase process, the so-called pyridine process, wherein molecular weight may be adjusted in a known manner with an appropriate quantity of known chain terminators.

Suitable chain terminators are, for example, not only phenol, p-chlorophenol, p-tert.-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, but also long-chain alkylphenols such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)phenol according to DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) or monoalkylphenol or dialkylphenol with a total of 8 to 20 C atoms in the alkyl substituents according to German patent application P 3 506 472.2 (Le A

4

23 654), such as 3,5-di-tert.-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert.-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)phenol.

The quantity of chain terminators is in general between 0.5 and 10 mol. %, related to the sum of the diphenols of the formulae (III) and/or (IV) used in each case.

Suitable polycarbonates A according to the invention have average molecular weights (\bar{M}_w , weight average, measured for example by ultracentrifugation or light scattering) of 10,000 to 200,000, preferably of 20,000 to 80,000.

Suitable polycarbonates A according to the invention may be branched in a known manner, in particular preferably by incorporation 0.05 to 2 mol. %, related to total quantity of diphenols used, of tri- or higher functional compounds, for example those with three or more phenolic groups.

In addition to bisphenol A homopolycarbonate, preferred polycarbonates are copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol. %, related to the total molar quantities of diphenols, of 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) propane and the copolycarbonates of bisphenol A with up to 60 mol. %, related to the total molar quantities of diphenols, of 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexane.

The polycarbonates A may be partially or entirely replaced with aromatic polyester-carbonates.

COMPONENT B

Component B vinyl copolymers which may be used according to the invention are those prepared from at least one monomer of the group: styrene, α -methylstyrene and/or ring-substituted styrenes, C₁-C₈ alkyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate (B.1) with at least one monomer from the group: acrylonitrile, methacrylonitrile, C₁-C₈ alkyl methacrylate, C₁-C₈ alkyl acrylate, maleic anhydride and/or N-substituted maleimide (B.2).

C₁-C₈ alkyl acrylates or C₁-C₈ alkyl methacrylates are esters of acrylic or methacrylic acids respectively with monohydric alcohols with 1 to 8 C atoms. Methyl methacrylate, ethyl methacrylate and propyl methacrylate are particularly preferred. Methyl methacrylate is cited as a particularly preferred methacrylic acid ester. Thermoplastic copolymers of a composition according to component B may be produced as secondary products of graft polymerisation during production of component C, particularly if large quantities of monomers are grafted onto small quantities of rubber. The quantity of copolymer B to be used according to the invention does not include these secondary products of graft polymerisation.

The component B copolymers are resinous, thermoplastic and contain no rubber.

The thermoplastic copolymers B contain 50 to 98, preferably 60 to 95 parts by weight of B.1 and 50 to 2, preferably 40 to 5 parts by weight of B.2.

Particularly preferred copolymers B are those prepared from styrene with acrylonitrile and optionally methyl methacrylate, from α -methylstyrene with acrylonitrile and optionally methyl methacrylate or from styrene and α -methylstyrene with acrylonitrile and optionally methyl methacrylate.

The component B styrene/acrylonitrile copolymers are known and may be produced by free-radical polymerisation, in particular by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation. The component B copolymers preferably have molecular weights \bar{M}_w (weight average, determined by light scattering or settling) of between 15,000 and 200,000.

Particularly preferred copolymers B according to the invention are also random copolymers of styrene and maleic

anhydride, which may be produced from the corresponding monomers by continuous bulk or solution polymerisation with incomplete conversion.

The proportions of the two components in the suitable random styrene-maleic anhydride copolymers according to the invention may be varied within a wide range. The preferred maleic anhydride content is between 5 and 25 wt. %.

The molecular weights (number average, M_n) of the suitable component B random styrene/maleic anhydride copolymers according to the invention may vary over a wide range. A range of 60,000 to 200,000 is preferred. An intrinsic viscosity of 0.3 to 0.9 is preferred for these products (measured in dimethylformamide at 25° C.; see Hoffmann, Krömer, Kuhn, *Polymeranalytik I*, Stuttgart 1977, p. 316 et seq.).

Instead of styrene, the vinyl copolymers B may also contain ring-substituted styrenes such as p-methylstyrene, vinyltoluene, 2,4-dimethylstyrene, and other substituted styrenes such as α -methylstyrene.

COMPONENT C

The graft polymers C) comprise, for example, graft copolymers with rubber-elastic properties, which are substantially obtainable from at least two of the following monomers: chloroprene, 1,3-butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth) acrylic acid esters with 1 to 18 C atoms in the alcohol component; i.e. polymers as are, for example, described in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), vol. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, p. 393-406 and in C. B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Appl. Science Publishers, London 1977. Preferred polymers C) are partially crosslinked and have a gel content of above 20 wt. %, preferably of above 40 wt. %, in particular above 60 wt. %.

Preferred graft polymers C) comprise graft copolymers prepared from:

C.1) 5 to 95, preferably 30 to 80 parts by weight of a mixture of

C.1.1) 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, halogen or methyl ring-substituted styrene, C_1 - C_8 alkyl methacrylate, in particular methyl methacrylate, C_1 - C_8 alkyl acrylate, in particular methyl acrylate, or mixtures of these compounds and

C.1.2) 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, in particular methyl methacrylate, C_1 - C_8 alkyl acrylate, in particular methyl acrylate, maleic anhydride, C_1 - C_4 alkyl or phenyl N-substituted maleimides or mixtures of these compounds on

C.2) 5 to 95, preferably 20 to 70 parts by weight of a polymer with a glass transition temperature of below -10° C.

Preferred graft polymers C) are, for example, polybutadienes, butadiene/styrene copolymers and acrylate rubbers grafted with styrene and/or acrylonitrile and/or (meth)acrylic acid alkyl esters; i.e. copolymers of the type described in DE-OS 1 694 173 (=U.S. Pat. No. 3,564,077); polybutadienes, butadiene/styrene or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes or polyisoprenes grafted with acrylic or methacrylic acid alkyl esters, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene and/or alkylstyrenes, as are, for example, described in DE-OS 2 348 377 (=U.S. Pat. No. 3,919,353).

Particularly preferred polymers C) are, for example, ABS polymers, as are for example described in DE-OS 2 035 390

(=U.S. Pat. No. 3,644,574) or in DE-OS 2 248 242 (GB patent 1,409,275).

Particularly preferred graft polymers C) are graft polymers obtainable by the grafting reaction of

I. 10 to 70, preferably 15 to 50, in particular 20 to 40 wt. %, related to the grafted product, of at least one (meth) acrylic acid ester or 10 to 70, preferably 15 to 50, in particular 20 to 40 wt. % of a mixture of 10 to 50, preferably 20 to 35 wt. %, related to the mixture, of acrylonitrile or (meth)acrylic acid ester and 50 to 90, preferably 65 to 80 wt. %, related to the mixture, of styrene onto

II. 30 to 90, preferably 50 to 85, in particular 60 to 80 wt. %, related to the grafted product, of a butadiene polymer with at least 50 wt. %, related to II, butadiene residues as the grafting backbone, wherein the gel content of the grafting backbone II is at least 70 wt. % (measured in toluene), the degree of grafting G of the graft polymer C) is 0.15 to 0.55 and its average particle diameter d_{50} 0.05 to 2, preferably 0.1 to 0.6 μ m.

(Meth) acrylic acid esters I are esters of acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1 to 18 C atoms. Methyl, ethyl and propyl methacrylate are particularly preferred.

In addition to butadiene residues, the grafting backbone II may contain up to 50 wt. %, related to II, of residues of other ethylenically unsaturated monomers, such as styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1 to 4 C atoms in the alcohol component (such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters and/or vinyl ethers. The preferred grafting backbone II consists of pure polybutadiene.

Since, as is known, the graft monomers are not necessarily entirely grafted onto the grafting backbone, graft polymers C) according to the invention are also taken to be those products obtained by polymerisation of the graft monomers in the presence of the grafting backbone.

The degree of grafting G describes the ratio by weight of grafted monomers to the grafting backbone and is dimensionless.

The average particle size d_{50} is the diameter both above and below which are found 50 wt. % of the particles. This value may be determined by ultracentrifuge measurements (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid Z. & Z. Polymere* 250 (1972), 782-796).

Particularly preferred graft polymers C) are also, for example, graft polymers of

(a) 20 to 90 wt. %, related to C), of acrylate rubber with a glass transition temperature of below -20° C. as the grafting backbone and

(b) 10 to 80 wt. %, related to C), of at least one polymerisable, ethylenically unsaturated monomer, the homo- or copolymers of which, if formed in the absence of a), would have a glass transition temperature of above 25° C., as the graft monomers.

The acrylate rubbers (a) of the polymers C) are preferably polymers of acrylic acid alkyl esters, optionally with up to 40 wt. %, related to (a), of other polymerisable, ethylenically unsaturated monomers. Preferred polymerisable acrylic acid esters include C_1 - C_8 alkyl esters, for example methyl, ethyl, n-butyl, n-octyl and 2-ethylhexyl acrylate; halogenalkyl esters, preferably halogen- C_1 - C_8 -alkyl esters, such as chloroethyl acrylate, together with mixtures of these monomers.

To achieve crosslinking, monomers with more than one polymerisable double bond may be copolymerised. Preferred examples of crosslinking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids with 3 to 8 C atoms and

unsaturated monohydric alcohols with 3 to 12 C atoms or saturated polyols with 2 to 4 OH groups and 2 to 20 C atoms, such as for example ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate; polyunsaturated heterocyclic compounds, such as for example trivinyl and triallyl cyanurate; polyfunctional vinyl compounds, such as di- and trivinylbenzenes; but also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds containing at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Particularly preferred crosslinking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, triallylbenzenes.

The quantity of crosslinking monomers is preferably 0.02 to 5, in particular 0.05 to 2 wt. %, related to the grafting backbone (a).

In the case of cyclic crosslinking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups, it is advantageous to limit the quantity to below 1 wt. % of the grafting backbone (a).

Other than the acrylic acid esters, preferred polymerisable, ethylenically unsaturated monomers which may optionally be used to produce the grafting backbone (a) are, for example, acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl- C_1 - C_6 -alkyl ethers, methyl methacrylate, butadiene. Preferred acrylate rubbers as the grafting backbone (a) are emulsion polymers having a gel content of at least 60 wt. %.

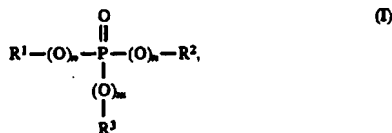
Further suitable grafting backbones are silicone rubbers with active grafting sites, as are described in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 and DE-OS 36 31 539.

The gel content of the grafting backbone (a) is determined in dimethylformamide at 25° C. (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I & II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977).

The aqueous dispersions of graft polymer C) to be used for the preferred embodiment of coprecipitation with the tetrafluoroethylene polymer E) generally have solids contents of 25 to 60, preferably 30 to 45 wt. %.

COMPONENT D

The polymer blends according to the invention contain as flame retardant a mixture of a monophosphorus compound D.1) and an oligomeric phosphorus compound D.2). Component D.1) is a phosphorus compound according to the formula (I)



in which formula,

R^1 , R^2 and R^3 mutually independently mean optionally halogenated C_1 - C_8 alkyl, C_6 - C_{20} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl

m means 0 or 1 and

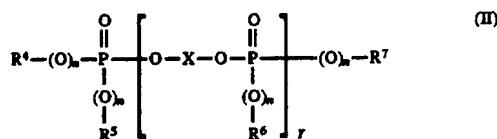
n means 0 or 1.

The phosphorus compounds according to component D.1) which are suitable according to the invention are generally known (see, for example, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, vol. 18, p. 301 et seq. 1979; Houben-Weyl,

Methoden der Organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein, vol. 6, p. 177). Preferred substituents R^m to R^7 comprise methyl, butyl, octyl, chloroethyl, 2-chloropropyl, 2,3-dibromopropyl, phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl and pentabromophenyl. Methyl, ethyl, butyl, phenyl, the latter optionally substituted with methyl, ethyl, chlorine and/or bromine, are particularly preferred.

Preferred phosphorus compounds D.1) (formula (I)) comprise, for example, tributyl phosphate, tris-(2-chloroethyl) phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, methylphosphonic acid dimethyl ester, methylphosphonic acid diphenyl ester, phenylphosphonic acid diethyl ester, triphenylphosphine oxide and tricresylphosphine oxide.

Component D.2) is an oligomeric phosphorus compound of the formula (II).



In the formula, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 mutually independently mean C_1 - C_8 alkyl, C_5 - C_6 cycloalkyl, C_6 - C_{10} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl, C_6 - C_{10} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl being preferred. The aromatic groups R^4 , R^5 , R^6 , R^7 may in themselves be substituted with halogen or alkyl groups. Particularly preferred aryl residues are cresyl, phenyl, xylene, propylphenyl or butylphenyl, together with the brominated and chlorinated derivatives thereof.

X in the formula (II) means a mono- or polycyclic aromatic residue with 6 to 30 C atoms. This residue is derived from diphenols such as, for example, bisphenol A, resorcinol or hydroquinone or also the chlorinated or brominated derivatives thereof.

The values of n in the formula (II) may mutually independently be 0 or 1, n preferably equalling 1.

y may have values between 1 and 5, preferably between 1 and 2. Mixtures of various oligomeric phosphates may also be used as component D.2) according to the invention. In this case, y has an average value between 1 and 5, preferably between 1 and 2.

The polymer blends according to the invention contain as flame retardant a mixture of D. 1) and D.2). The weight ratios of D.1) and D.2) have to be chosen in such a manner to achieve a synergistic effect. The mixture generally consists of 10 to 90 wt. % of D.1) and 90 to 10 wt. % of D.2) (related to D) in each case). Particularly favourable properties are achieved in the preferred and particularly preferred range of about 12 to 50 and 14 to 40 wt. % of D.1) and 88 to 50 wt. % and 86 to 60 wt. % of D.2). Very particularly preferred is the range of 15 to 40 wt. % of D.1) and 85 to 60 wt. % of D.2).

COMPONENT E

The fluorinated polyolefins E) are of high molecular weight and have glass transition temperatures of above -30° C., generally of above 100° C., fluorine contents preferably of 65 to 76, in particular of 70 to 76 wt. %, average particle diameters d_{50} of 0.05 to 1000, preferably of 0.08 to 20 μm . In general, the fluorinated polyolefins E) have a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 . Preferred fluorinated polyolefins E) are

polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. The fluorinated polyolefins are known (c.f. *Vinyl and Related Polymers* by Schildknecht, John Wiley & Sons Inc., New York, 1962, p. 484-494; *Fluoropolymers* by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, vol. 13, 1970, p. 623-654; *Modern Plastics Encyclopedia*, 1970-1971, vol. 47, n° 10 A, October 1970, McGraw-Hill Inc., New York, p. 134 and 774; *Modern Plastics Encyclopedia*, 1975-1976, October 1975, vol. 52, n° 10 A, McGraw-Hill Inc., New York, p. 27, 28 & 472 and U.S. Pat. Nos. 3,671,487, 3,723,373 and 3,838,092).

These polymers may be produced using known processes, such as for example by polymerisation of tetrafluoroethylene in an aqueous medium with a free radical forming catalyst, for example sodium, potassium or ammonium peroxydisulphate at pressures of 7 to 71 kg/cm² and at temperatures of 0° to 200° C., preferably at temperatures of 20° to 100° C. (For further details, see for example U.S. Pat. No. 2,393,967). Depending upon the form in which it is used, the density of these materials may be between 1.2 and 2.3 g/cm³ and average particle sizes between 0.05 and 1000

Preferred fluorinated polyolefins E) according to the invention are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 0.05 to 20 µm, preferably of 0.08 to 10 µm, and a density of 1.2 to 1.9 g/cm³, which are preferably used in the form of a coagulated mixture of emulsions of the tetrafluoroethylene polymers E) with emulsions of the graft polymers C).

Suitable fluorinated polyolefins E) which may be used in powder form are tetrafluoroethylene polymers with average particle sizes of 100 to 1000 µm and densities of 2.0 g/cm³ to 2.3 g/cm³.

In order to produce a coagulated mixture of C) and E), an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer C) with an average latex particle diameter of 0.05 to 2 µm, in particular 0.1 to 0.6 µm, is first of all blended with a finely divided emulsion of a tetrafluoroethylene polymer E) in water with an average particle diameter of 0.05 to 20 µm, in particular 0.08 to 10 µm; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions customarily have solids contents of 30 to 70 wt. %, in particular 50 to 60 wt. %. The emulsions of the graft polymer C) have solids contents of 25 to 50 wt. %, preferably of 30 to 45 wt. %.

The stated quantity in the description of component C) excludes the proportion of the graft polymer for the coagulated mixture of graft polymer and fluorinated polyolefins.

In the emulsion mixture, the ratio by weight of graft polymer C) to the tetrafluoroethylene polymer E) is 95:5 to 60:40. The emulsion mixture is then coagulated in a known manner, for example by spray drying, freeze drying or coagulation by adding inorganic or organic salts, acids, bases or organic, water-miscible solvents such as alcohols, ketones, preferably at temperatures of 20° to 150° C., in particular of 50° to 100° C. If necessary, drying may be performed at 50° to 200° C., preferably 70° to 100° C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are customary commercial products offered for sale, for example, by the company DuPont as Teflon® 30N.

The moulding compounds according to the invention may contain customary additives such as lubricants and mould release agents, nucleating agents, antistatic agents, stabilisers, fillers and reinforcing materials, together with dyes and pigments. The filled or reinforced moulding compounds may contain up to 60, preferably 10 to 40 wt. %, related to the filled or reinforced moulding compound, of

fillers and/or reinforcing materials. Glass fibre is the preferred reinforcing material. Preferred fillers, which may also have a reinforcing effect, are glass beads, mica, silicates, quartz, talcum, titanium dioxide, wollastonite.

The moulding compounds according to the invention consisting of components A to E and optionally further known additives such as stabilisers, dyes, pigments, lubricants and mould release agents, fillers and reinforcing materials, nucleating agents together with antistatic agents are produced by mixing together the particular constituents in a known manner and melt-compounding or melt-extruding them at temperatures of 200° C. to 330° C. in customary equipment, such as internal kneaders, extruders and double screw extruders, wherein component E) is preferably used in the form of the already mentioned coagulated mixture.

The present invention thus also provides a process for the production of thermoplastic moulding compounds consisting of components A to E, optionally together with stabilisers, dyes, pigments, lubricants and mould release agents, fillers and reinforcing materials, nucleating agents, together with antistatic agents, which is characterised in that, once components A to E, optionally together with stabilisers, dyes, pigments, plasticisers, fillers and reinforcing materials, lubricants and mould release agents, nucleating agents and/or antistatic agents are mixed together, they are melt-compounded or melt-extruded in customary equipment at temperatures of 200° to 330°, wherein component E) is preferably used in the form of a coagulated mixture with component C). The individual constituents may be mixed together in a known manner both consecutively and simultaneously, and both at approximately 20° C. (room temperature) and at higher temperatures.

The moulding compounds according to the present invention may be used to produce mouldings of any kind. In particular, mouldings may be produced by injection moulding. Examples of articles which may be moulded are: casing parts of any kind, for example for household appliances such as juice extractors, coffee machines, food mixers, for office equipment or cover plates for the construction sector and motor vehicle components. The moulding compounds are also used in electrical engineering because they have very good electrical properties.

The moulding compounds are particularly suitable for the production of thin-walled mouldings (for example computer casing parts), which are required to exhibit particularly high notched impact strength and stress cracking resistance.

Another type of processing is the production of mouldings by blowmoulding or by thermoforming previously produced sheet or film.

EXAMPLES

Component A

Bisphenol A based polycarbonate with a relative solution viscosity of 1.26 to 1.28 measured in methylene chloride at 25° C. at a concentration of 0.5 g/100 ml.

Component B

Styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile ratio of 72:28 and an intrinsic viscosity of 55 dl/g (measured in dimethylformamide at 20° C).

Component C

Graft polymer of 45 parts by weight of styrene and acrylonitrile in a ratio of 72:28 on 55 parts by weight of

particulate, crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter $d_{50}=0.4\text{ }\mu\text{m}$), produced by emulsion polymerisation.

Component D

D.1) triphenyl phosphate (Disflamoll® TP from Bayer AG) D.2) m-phenylene-bis(diphenylphosphate) (Fyroxflex RDP from Akzo)

Component E

Tetrafluoroethylene polymer as a coagulated mixture prepared from an aqueous emulsion of SAN graft polymer according to C) and an aqueous emulsion of tetrafluoroethylene polymer. The ratio by weight of the graft polymer C) to the tetrafluoroethylene polymer E) in the mixture is 90 wt. % to 10 wt. %. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt. % and average particle diameter is between 0.05 and 0.5 μm . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt. % and an average latex particle diameter of 0.4 μm .

PRODUCTION OF E

The emulsion of the tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N from DuPont) is blended with the SAN graft polymer emulsion C) and stabilised with 1.8 wt. %, related to polymer solids, of phenolic antioxidants. At 85° to 95° C., the mixture is coagulated with an aqueous solution of MgSO_4 (Epsom salts) and acetic acid at pH 4 to 5, filtered and washed until virtually free of electrolytes, the majority of the water is then eliminated by centrifugation and the product dried at 100° C. to give a powder. This powder may then be compounded with the other components in the described equipment.

Production and Testing of Moulding Compounds According to the Invention

Components A to E were mixed together in a 3-1 internal kneader. The mouldings were produced on an Arburg 270 E injection moulding machine at 260° C.

Stress cracking behaviour was determined on bars of dimensions 80×10×4 mm, melt temperature 260° C. The test medium was a mixture of 60 vol. % toluene and 40 vol. % isopropanol. The test pieces were pre-stressed on a circular arc template (elongation 2.4%) and stored in the test medium at room temperature. Stress cracking behaviour was determined by assessing cracking or failure as a function of length of exposure to the test medium.

The composition of the tested materials and the results obtained are summarised in the following table.

It may be seen from the table that the comparative examples 1 and 8 with pure component D.2) and D.1) respectively have distinctly lower stress cracking resistance than examples 2 to 7 according to the invention.

TABLE

Composition and properties of moulding compounds						
Example	Components [parts by weight]					
	A	B	C	D.1	D.2	E
1 (comparison)	67	10	7.5	—	10	3.5
2	67	10	7.5	1	9	3.5
3	67	10	7.5	1.5	8.5	3.5
4	67	10	7.5	2	8	3.5
5	67	10	7.5	3	7	3.5

TABLE-continued

Composition and properties of moulding compounds						
Example	Components [parts by weight]					
	A	B	C	D.1	D.2	E
6	67	10	7.5	4	6	3.5
7	67	10	7.5	5	5	3.5
8 (comparison)	67	10	7.5	10	—	3.5

Failure at $\epsilon_a = 2.4\%$ [minutes]

We claim:

1. Flame resistant, thermoplastic moulding compounds containing

A) 40 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate;
B) 3 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer prepared from

B.1) 50 to 98 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, ring-substituted styrenes, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylates or mixtures thereof and

B.2) 50 to 2 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylates, maleic anhydride, N-substituted maleimides and mixtures thereof;

C) 0.5 to 40 parts by weight of a graft polymer prepared from

C.1) 5 to 95 parts by weight of a mixture of

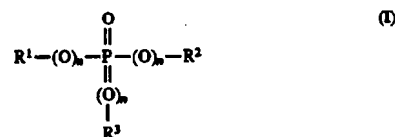
C.1.1) 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, halogen or methyl ring-substituted styrene, C_1 - C_8 alkyl methacrylate C_1 - C_8 alkyl acrylate, or mixtures of these compounds and

C.1.2) 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylate, maleic anhydride, C_1 - C_4 alkyl or phenyl N-substituted maleimides or mixtures of these compounds on

C.2) 5 to 95 parts by weight of a polymer with a glass transition temperature of below -10° C.

D) 0.5 to 20 parts by weight of a mixture of

D.1) 14 to 40 wt. %, related to D), of a monophosphorus compound of the formula (I)

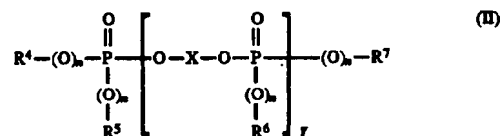


in which

R^1 , R^2 and R^3 are independently phenyl, cresyl, cumyl, naphthyl, chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl or pentabromophenyl

n means 1 and

D.2) 86 to 60 wt. %, related to D), of an oligomeric phosphorus compound of the formula (II)

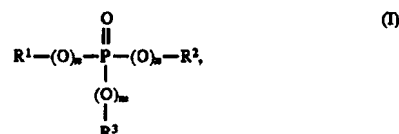


in which

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 are independently cresyl, phenyl xylenyl, propylphenyl or butylphenyl, or brominated or chlorinated derivatives thereof,

- n means 1,
 y has an average value of between 1 and 2, and
 x means a residue derived from resorcinol or hydroquinone, and
- E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 and a fluorine content of 65 to 76 wt. %.
2. Moulding compounds according to claim 1 containing 50 to 95 parts by weight of an aromatic polycarbonate A.
3. Molding compounds as according to claim 1 containing component D) in amounts of monophosphorus compound D.1) and an oligomeric phosphorus compound D.2) in combined amounts effective to improve stress cracking resistance.
4. Flame resistant thermoplastic molding compound according to claim 1 containing additives selected from the group consisting of stabilizers, dyes, pigments, lubricants and mold release agents, fillers and reinforcing materials, nucleating agents and antistatic agents.
5. The flame resistant, thermoplastic molding compound of claim 1, wherein in component D.2. each of R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are phenyl.
6. A flame resistant thermoplastic molding compound having improved stress resistance, consisting essentially of:
- A) 40-98 parts by weight of aromatic polycarbonate;
 B) 3-50 parts by weight of styrene/acrylonitrile copolymer;
 C) 0.5 to 40 parts by weight of a graft polymer of styrene and acrylonitrile on particulate, crosslinked polybutadiene rubber;
 D) 0.5 to 20 parts by weight of a mixture of:
 D.1.) 14 to 40%, based on D), of triphenyl phosphate;
 D.2.) 86 to 60%, based on D), of m-phenylene-bis(diphenylphosphate); and
 E) 0.05 to 5 parts by weight of tetrafluoroethylene polymer.
7. The molding compound of claim 6 containing 50 to 95 parts of A), 5 to 40 parts of B), 2 to 12 parts of C), 2 to 15 parts of D), and 0.1 to 0.5 parts of E).
8. The molding compound of claim 7, containing 67 parts of A), 10 parts of B), 7.5 parts of C), and 3.5 parts of E).
9. Flame resistant, thermoplastic moulding compounds containing
- A) 40 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate;
 B) 3 to 50 parts by weight of a vinyl copolymer prepared from
- B.1) 50 to 98 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, ring-substituted styrenes, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylates or mixtures thereof and
 B.2) 50 to 2 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 alkyl methacrylates, C_1 - C_8 alkyl acrylates, maleic anhydride, N-substituted maleimides and mixtures thereof;
 C) 0.5 to 40 parts by weight of a graft polymer prepared from

- C.1) 5 to 95 parts by weight of a mixture of
 C.1.1.) 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methylstyrene, halogen or methyl ring-substituted styrene, C_1 - C_8 alkyl methacrylate C_1 - C_8 alkyl acrylate, or mixtures of these compounds and
 C.1.2.) 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C_1 - C_8 alkyl methacrylates C_1 - C_8 alkyl acrylate, maleic anhydride, C_1 - C_4 alkyl or phenyl N-substituted maleimides or mixtures of these compounds on
 C.2) 5 to 95 parts by weight of a polymer with a glass transition temperature of below -10°C .
- D) 0.5 to 20 parts by weight of a mixture of
 D.1) 10 to 90 wt. %, related to D), of a monophosphorus compound of the formula (I)

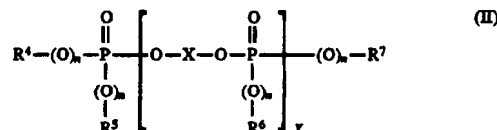


in which

R^1 , R^2 and R^3 mutually independently mean optionally halogenated C_1 - C_8 alkyl, C_6 - C_{20} aryl or C_7 - C_{12} aralkyl

n means 1 and

D.2) 90 to 10 wt. %, related to D), of an oligomeric phosphorus compound of the formula (II)



in which

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 are mutually independently cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl or butylphenyl, or brominated or chlorinated derivatives thereof

n means 1,

Y means an average value between 1 and 2, and

X means a residue derived from resorcinol or hydroquinone, and

E) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin with an average particle diameter of 0.05 to 1000 μm , a density of 1.2 to 2.3 g/cm^3 and a fluorine content of 65 to 76 wt. %.

10. The moulding compound of claim 9, wherein component C) is one or more of polybutadiene, butadiene styrene copolymer, acrylate rubber, polyisobutadiene, or polyisoprene.

11. The moulding composition of claim 9, wherein component C) is polybutadiene, butadiene/styrene copolymer, or mixtures thereof.

* * * * *



US005849827A

United States Patent [19]**Bödiger et al.**[11] **Patent Number:** **5,849,827**[45] **Date of Patent:** **Dec. 15, 1998**

[54] **EXTREMELY FINELY DIVIDED INORGANIC POWDERS AS FLAME RETARDANTS IN THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITIONS**

[75] **Inventors:** Michael Bödiger; Thomas Eckel, both of Dormagen; Dieter Wittmann, Leverkusen; Heinrich Alberts, Odenthal, all of Germany

[73] **Assignee:** Bayer AG, Germany

[21] **Appl. No.:** 693,612

[22] **Filed:** Aug. 7, 1996

[30] **Foreign Application Priority Data**

Aug. 17, 1995 [DE] Germany 195 30 200.1

[51] **Int. Cl.⁶** C08K 3/30

[52] **U.S. Cl.** 521/423

[58] **Field of Search** 524/423, 604, 524/605, 611

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,983,658 1/1991 Kress et al. 524/141

5,026,758 6/1991 Grigo et al. 524/423
5,030,675 7/1991 Wittmann et al. 524/130
5,204,394 4/1993 Gosens et al. 524/125

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0209033 1/1987 European Pat. Off. .
0416407 3/1991 European Pat. Off. .
WO 93/09169 5/1993 WIPO .

Primary Examiner—Terressa Mosley
Attorney, Agent, or Firm—Connolly & Hutz

[57] **ABSTRACT**

Thermoplastic molding compositions containing:

A. A thermoplastic polymer of ethylenically unsaturated monomers or a polycondensate of bifunctional reactive compounds,

B. 0.01 to 50, preferably 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of (A) of extremely finely divided inorganic powder with a mean particle diameter of 1 to 200 nm, preferably 1 to 150 nm, in particular 1 to 100 nm

and

C. 0.1 to 50, preferably 0.5 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of (A) of flame retardant.

21 Claims, No Drawings

EXTREMELY FINELY DIVIDED INORGANIC POWDERS AS FLAME RETARDANTS IN THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITIONS

The invention relates to thermoplastic moulding compositions containing thermoplastic polycarbonates, extremely finely divided inorganic powders and flame retardants.

Thermoplastic polymers and mixtures of various thermoplastic polymers play an important role as the main constituent of construction materials. The majority of these materials contain additives, e.g. stabilizers, pigments, mould release agents, flame retardants, antistatic agents.

As flame retardants for thermoplastic polycarbonates use is conventionally made of halogen compounds, phosphorus compounds or salts of organic acids, for example of sulphonic acid.

EP 0 174 493 (U.S. Pat. No. 4,983,658) e.g. describes flame-proofed halogen-containing polymer mixtures of aromatic polycarbonate, styrene-containing graft polymer, monophosphates and a special polytetrafluoroethylene formulation.

U.S. Pat. No. 5,030,675 describes flame-resistant, thermoplastic moulding compositions of aromatic polycarbonate, ABS polymer, polyalkylene terephthalate with monophosphates and fluorinated polyolefins as flame retardants.

Diphosphates are also known as flame retardants. J-A 59 202 240 describes the manufacture of such a diphosphate consisting of phosphoroxo chloride, diphenols (e.g. hydroquinone, bisphenol A) and monophenols (e.g. phenol, cresol). These diphosphates can be used as flame retardants in polyamide or polycarbonate.

Mixtures of aromatic polycarbonate, styrene-containing copolymer or graft copolymer with oligomeric phosphates as flame retardants are described in EP-A 0 363 608 (=U.S. Pat. No. 5,204,394) and mixtures of aromatic polycarbonate, ABS graft polymer and/or styrene-containing copolymer with monophosphates as flame retardants in U.S. Pat. No. 5,061,745.

Extremely finely divided inorganic substances are used industrially for various purposes, e.g. for manufacturing transparent materials for optical applications (lenses), cf. FR-A 2 682 389, scratch-proof coatings (J-A 03 279 210), conductive coatings (J-A 05 239 409 and J-A 04 303 937) and as fillers for plastics materials (DD 296 897, DE-A 4 124 588 and J-A 02 188 421). The use of these extremely finely divided inorganic substances in combination with flame retardants in polycarbonate moulding compositions has not yet been described in the literature.

This invention is based on the finding that an addition of extremely finely divided inorganic powders together with flame retardants in thermoplastic polycarbonate moulding compositions produces a significant reduction in the burning times and hence a considerable improvement in the flame proofing.

The invention provides thermoplastic moulding compositions containing:

A. A thermoplastic polycarbonate

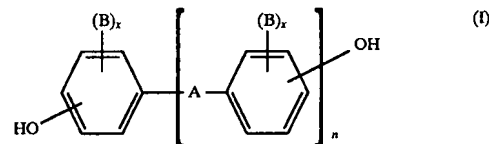
B. 0.01 to 50, preferably 0.1 to 10 parts by weight per 100 parts by weight of (A) of extremely finely divided inorganic powder with a mean particle diameter of 0.1 to 100 nm, preferably 1 to 50 nm, in particular 1 to 30 nm

and

C. 0.1 to 50, preferably 0.5 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of (A) of flame retardant.

Thermoplastic Polycarbonates A

Preferred polycarbonates are those based on the diphenols of formula (I)



where

A is a single bond, a C₁-C₅-alkylene, a C₂-C₅-alkylidene, a C₅-C₆-cycloalkylidene, —S— or —SO₂—,

B chlorine, bromine

X 0, 1 or 2 and

n 1 or 0.

Polycarbonates suitable according to the invention are both homopolycarbonates and copolycarbonates.

A can also be a mixture of the thermoplastic polycarbonates defined above.

Polycarbonates can be manufactured in known manner from diphenols with phosgene by the phase boundary method or with phosgene by the method in homogeneous phase, the so-called pyridine method, wherein the molecular weight can be set in known manner by a suitable quantity of known chain terminators.

Suitable chain terminators are e.g. phenol, p-chlorophenol, p-tert.-butylphenol or 2,4,6-tribromophenol, and also long-chain alkylphenols, such as 4-(1,3-tetramethylbutyl)-phenol according to DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) or monoalkylphenol or dialkylphenol with a total of 8-20 carbon atoms in the alkyl substituents according to German patent application P 3 506 472.2 (Le A 23 654), such as 3,5-di-tert.-butylphenol, p-iso-octylphenol, p-tert.-octylphenol, p-dodecylphenol and 2-(3,5-dimethylheptyl)-phenol and 4-(3,5-dimethylheptyl)-phenol.

The quantity of chain terminators comes in general to between 0.5 and 10 mol. % referred to the sum of the diphenols (I) used.

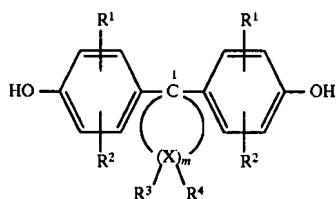
The polycarbonates A suitable according to the invention have mean molecular weights (\bar{M}_w , weight average, measured e.g. by ultracentrifuging or scattered light measurement) of 10 000 to 200 000, preferably of 20 000 to 80 000.

Suitable diphenols of formula (I) are e.g. hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane.

Preferred diphenols of formula (I) are 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)-propane and 1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane.

Preferred diphenols are also alkyl-substituted dihydroxydiphenylcycloalkanes of formula (II):

3



where

R^1 and R^2 signify independently of one another hydrogen, halogen, preferably chlorine or bromine, C_1 - C_8 -alkyl, C_5 - C_6 -cycloalkyl, C_6 - C_{10} -aryl, preferably phenyl, and C_7 - C_{12} -aralkyl, preferably phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, in particular benzyl,

m signifies a whole number from 4 to 7, preferably 4 or 5,

R^3 and R^4 signify, individually selectably for each X and independently of one another, hydrogen or C_1 - C_6 -alkyl X signifies carbon, on condition that on at least one X atom R^3 and R^4 signify simultaneously alkyl.

The polycarbonates A suitable according to the invention can be branched in known manner, namely preferably by the inclusion of 0.05 to 2.0 mol. %, referred to the sum of the diphenols used, of tri- or more than trifunctional compounds, e.g. those with three or more than three phenol groups.

Preferred polycarbonates A are, in addition to the bisphenol-A-homopolycarbonate, the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol. %, referred to the mole totals of diphenols, of 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)-propane. Preferred polycarbonates are, in addition to the bisphenol A-homopolycarbonate, polycarbonate/siloxane block copolymers.

The polycarbonates A can be replaced partly or wholly by aromatic polyester carbonates.

The thermoplastic polycarbonates can be replaced partly by homopolymers or copolymers of ethylenically unsaturated monomers. Mixtures of different homo- or copolymers are also suitable.

Examples of homopolymers and copolymers of one or more ethylenically unsaturated monomers ("vinyl polymers") are those of the monomers ethylene, propylene, vinyl acetate, styrene, α -methyl styrene, styrenes substituted in the ring, acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic acid anhydride, N-substituted maleinimides, chloroprene, 1,3-butadiene, isopropene, C_1 - C_{18} -alkyl acrylates and methacrylates.

The following in particular are considered:

rubber-free vinyl polymers (A.1)

rubber-containing vinyl polymers, e.g. graft polymers of vinyl monomers on a rubber (A.2)

mixtures of rubber-free (A.1) and rubber-containing (A.2) vinyl polymers.

Preferred vinyl polymers A.1 are copolymers of on the one hand styrene, α -methyl styrene, styrene substituted in the ring or mixtures (A.1.1) and on the other hand acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic acid anhydride, N-substituted maleinimide or mixtures (A.1.2).

Preferably these copolymers contain 50 to 98 wt. % of A.1.1 and 50 to 2 wt. % of A.1.2.

Particularly preferred copolymers A.1 are those of styrene, acrylonitrile and optionally methyl methacrylate, of α -methyl styrene, acrylonitrile and optionally methyl methacrylate and of styrene, α -methyl styrene, acrylonitrile and optionally methyl methacrylate.

4

The most well known are styrene-acrylonitrile copolymers, which can be manufactured by radical polymerisation, in particular by emulsion, suspension, solution or bulk polymerisation. The copolymers A.1 possess preferably molecular weights M_w (weight average, determined by scattered light measurement or sedimentation) of 15 000 to 200 000.

Other particularly preferred copolymers A.1 are statistically composed copolymers of styrene and maleic acid anhydride, which can be manufactured e.g. by a continuous bulk or solution polymerisation with incomplete conversions from the corresponding monomer. Their composition can be varied within wide limits. They preferably contain 5 to 25 wt. % of maleic acid anhydride units.

Instead of styrene these polymers can also contain styrenes substituted in the ring, such as p-methyl styrene, vinyl toluene, 2,4-dimethyl styrene and other substituted styrenes, such as α -methyl styrene.

The rubber-containing vinyl polymers A.2 include e.g. graft copolymers with rubber-elastic properties, which are obtainable in the main from at least two of the following monomers: chloroprene, 1,3-butadiene, isopropene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate, C_1 - C_{18} -alkyl acrylates and methacrylates. Such polymers are described e.g. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, pp. 393-406 and in C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977. Preferred polymers A.2 are partially crosslinked and possess gel contents of more than 20 wt. %, preferably more than 40 wt. %, in particular more than 60 wt. %.

Preferred rubber-type vinyl polymers A.2 are graft polymers of:

A.2.1 5 to 95, preferably 30 to 80, parts by weight of a mixture of

A.2.1.1 50 to 95 parts by weight of styrene, α -methyl styrene, styrenes substituted in the halogen or methyl ring, methyl methacrylate or mixtures of these compounds and

A.2.1.2 5 to 50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic acid anhydride, C_1 - C_4 -alkyl- or phenyl-N-substituted maleinimides or mixtures of these compounds on

A.2.2 5 to 95, preferably 20 to 70, parts by weight of rubber polymer with a glass transition temperature of less than -10°C .

Preferred graft polymers A.2 are e.g. polybutadienes, butadiene/styrene copolymers and polyacrylate rubbers grafted with styrene and/or acrylonitrile and/or alkyl acrylates or methacrylates, i.e. copolymers of the kind described in DE-OS 1 694 173 (=U.S. Pat. No. 3,564,077; polybutadienes, butadiene/styrene or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutene or polyisoprene grafted with acrylic or methacrylic acid alkyl esters, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene and/or alkyl styrenes, such as are described e.g. in DE-OS 2 348 377 (=U.S. Pat. No. 3,919,353).

Particularly preferred polymers A.2 are ABS polymers, such as are described e.g. in DE-OS 2 035 390 (=U.S. Pat. No. 3,644,574) and in DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275).

Particularly preferred polymers A.2 are obtainable by the graft polymerisation of

α 10 to 70, preferably 15 to 50, in particular 20 to 40 wt. %, referred to graft polymer A.2, of acrylic acid esters or methacrylic acid esters or from 10 to 70, preferably 15 to 50, in particular 20 to 40 wt. % of a mixture of

10 to 50, preferably 20 to 35 wt. %, referred to mixture, of acrylonitrile, acrylic acid ester or methylic acid ester and 50 to 90, preferably 65 to 80 wt. %, referred to mixture, of styrene (as graft covering A.2.1) on

β 30 to 90, preferably 50 to 85, in particular 60 to 80 wt. %, referred to graft polymer A.2, of a butadiene polymer with at least 50 wt. %, referred to β , of butadiene radicals (as graft base A.2.2),
wherein preferably the gel content of the graft base β comes to at least 70 wt. % (measured in toluene), the grafting degree G to 0.15 to 0.55 and the mean particle diameter d_{50} of the graft polymer A.2 to 0.05 to 2 μ m, preferably 0.1 to 0.6 μ m.

Acrylic acid ester and methacrylic acid ester α are esters of acrylic acid or methacrylic acid and monovalent alcohols with 1 to 18 carbon atoms. Particularly preferred are methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate and t-butyl methacrylate.

The butadiene polymer β can in addition to butadiene radicals contain up to 50 wt.%, referred to β , of other ethylenically unsaturated monomers, such as styrene, acrylonitrile, C_1 - C_4 -alkyl esters or acrylic or methacrylic acid (such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters and/or vinyl ethers). Polybutadiene is preferred.

During the graft polymerisation the graft polymers, as is known, are not polymerised completely onto the graft base, but according to the invention graft polymers A.2 include products which are obtained by polymerisation of the graft polymers in the presence of the graft base.

The grafting degree G is the ratio by weight of grafted-on graft monomers to the graft base (dimensionless number).

The mean particle diameter d_{50} is the diameter above and below which 50 wt. % respectively of the particles lie. It can be determined by means of ultracentrifuge measurement (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid, Z. und Z. Polymere* 250 (1972), 782-796).

Other particularly preferred polymers A.2 are graft polymers of

τ 20 to 90 wt. %, referred to A.2, of polyacrylate rubber with a glass transition temperature of less than -20° C. as graft base A.2.2 and

δ 10 to 80 wt. %, referred to A.2, of at least one polymerisable, ethylenically unsaturated monomer, whose homo- or copolymers obtained in the absence of 1. would have a glass transition temperature of more than 25° C., as graft monomers A.2.1.

The polyacrylate rubbers τ of the polymers A.2 are preferably polymers of acrylic acid alkyl esters, optionally with up to 40% by weight, referred to τ , of other polymerisable, ethylenically unsaturated monomers. The preferred polymerisable acrylic acid esters include C_1 - C_8 -alkyl esters, for example methyl, ethyl, butyl, n-octyl and 2-ethyl-hexyl esters, halogen alkyl esters, preferably halogen- C_1 - C_8 -alkyl esters, such as chloroethyl acrylate, as well as mixtures of these monomers.

Monomers with more than one polymerisable double bond can be copolymerised for the crosslinking. Preferred examples of crosslinking monomers are esters of unsaturated monocarboxylic acids with 3 to 8 carbon atoms and of unsaturated monovalent alcohols with 3 to 12 carbon atoms or of saturated polyols with 2 to 4 OH groups and 2 to 20 carbon atoms, such as ethylene glycol dimethacrylate, allyl methacrylate, polyunsaturated heterocyclic compounds, such as trivinyl and triallyl cyanurate, polyfunctional vinyl compounds, such as di- and trivinylbenzenes, and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred crosslinking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate and heterocyclic compounds which have at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Particularly preferred crosslinking monomers are the cyclic monomers triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacrylohexahydro-s-triazine, triallylbenzenes.

The quantity of the monomers to be crosslinked comes preferably to 0.02 to 5, in particular 0.05 to 2 wt. %, referred to the graft base τ .

In the case of cyclic cross-linking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups it is advantageous to limit the amount to less than 1 wt. % of the graft base τ .

Preferred "other" polymerisable, ethylenically unsaturated monomers which can serve together with the acrylic acid esters optionally for the manufacture of the graft base are e.g. acrylonitrile, styrene, α -methyl styrene, acryl amide, vinyl- C_1 - C_8 -alkyl ether, methyl methacrylate, butadiene. Preferred polyacrylate rubbers as graft base τ are emulsion polymers which have a gel content of at least 60 wt. %.

Other suitable graft bases as per A.2.2 are silicone rubbers with graft-active sites, such as are described in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 and DE-OS 36 31 539.

The gel content of the graft base A.2.2 is determined at 25° C. in dimethyl formamide (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I and II*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

The graft polymers A.2 can be manufactured by known methods such as bulk, suspension, emulsion or bulk-suspension methods.

The polycarbonates A can be replaced partly by polyesters.

Preferred polyesters are polyalkylene terephthalates. These are reaction products of aromatic dicarboxylic acids (or their reactive derivatives, e.g. dimethyl esters or anhydrides) and aliphatic, cycloaliphatic or arylaliphatic diols and mixtures of such reaction products.

Preferred polyalkylene terephthalates can be produced from terephthalic acids (or their reactive derivatives) and aliphatic and cycloaliphatic diols with 2 to 10 carbon atoms by known methods (*Kunststoff-Handbuch*), Vol. VIII, p. 695 ff, Carl Hanser Verlag, Munich 1973).

Preferred polyalkylene terephthalates contain 80 to 100, preferably 90 to 100 mol. %, referred to the dicarboxylic acid component, of terephthalic acid residues and 80 to 100, preferably 90 to 100 mol. %, referred to the diol component, of ethylene glycol and/or 1,4-butanediol residues. In addition to terephthalic acid residues, 0 to 20 mol. % of residues of other aromatic dicarboxylic acids with 8 to 14 carbon atoms or aliphatic dicarboxylic acids with 4 to 12 carbon atoms are incorporated, such as residues of phthalic acid, isophthalic acid, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid, succinic, adipic, sebacic, azelaic or cyclohexanediadicetic acid. In addition to ethylene glycol and/or 1,4-butanediol residues, 0 to 20 mol. % of other aliphatic diols with 3 to 12 carbon atoms or cycloaliphatic diols with 6 to 12 carbon atoms are incorporated, e.g. residues of 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, 3-methylpentanediol-1,3 and -1,6, 2-ethylhexanediol-1,3,2,2-diethylpropanediol-1,3,2,5-hexanediol, 1,4-di(β -hydroxyethoxyphenyl)-propane, 2,4-dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutane, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propane and 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propane (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

The polyalkylene terephthalates can be branched by the inclusion of relatively small amounts of 3- or 4-valent alcohols or 3- or 4-basic carboxylic acids, such as are described in DE-OS 1 900 270 and U.S. Pat. No. 3,692,744. Examples of preferred branching agents are trimesic acid, trimellitic acid, trimethylolmethane and -propane and pentaerythritol. It is advisable not to use more than 1 mol. % of the branching agent, referred to the acid component.

Particularly preferred are polyalkylene terephthalates which have been produced solely from terephthalic acid (or its reactive derivatives, e.g. its dialkyl esters) and ethanediol and/or 1,4-butanediol as well as their mixtures.

Preferred polyalkylene terephthalates are also copolyesters which are produced from at least two of the above-mentioned diols; particularly preferred copolyesters are poly-(ethylene glycol/1,4-butanediol)-terephthalates. The various diol groups can be present in the copolyesters in the form of blocks or distributed statistically.

The polyalkylene terephthalates possess in general an intrinsic viscosity of 0.4 to 1.4 dl/g, preferably 0.5 to 1.3 dl/g, in particular 0.6 to 1.2 dl/g, measured in each case in phenol/o-dichlorobenzene (1:1 parts by weight) at 25° C.

Extremely Finely Divided Inorganic Powder B

Consisting of one or more metals of the 1st to 5th main group and 1st to 8th sub-group of the periodic system, preferably 2nd to 5th main group and 4th to 8th sub-group, particularly preferably 3rd to 5th main group and 4th to 8th sub-group or of compounds of these metals with the elements oxygen, carbon, nitrogen, hydrogen, sulfur and silicon.

Preferably the extremely finely divided inorganic powders consist of TiN, TiO₂, SiO₂, SnO₂, WC, ZnO, boehmite, ZrO₂, Al₂O₃, aluminium phosphates, iron oxides. Mixtures and doped compounds can also be used.

Particularly preferred are aluminium oxides, e.g. boehmite, TiO₂ and TiN.

The powder can be worked into the thermoplastic plastics materials A by conventional methods, for example by direct mixing or extruding of plastics material A and the extremely finely divided inorganic powders. Preferred methods are the production of a master batch, e.g. in flame retardants and other additives, monomers or solvents, or the co-precipitation of thermoplastics A and the extremely finely divided inorganic powders, e.g. by co-precipitation of an aqueous emulsion and the extremely finely divided inorganic powders.

The mean particle diameters are 0.1 to 100 nm, preferably 1 to 50 nm, in particular 1 to 30 nm.

Particle size and particle diameter always means the average particle diameter d₅₀, determined by ultracentrifuge measurements according to W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), pp. 782 to 796.

Additives C

Additives C within the meaning of the invention are flame retardants. Both halogen-containing and halogen-free compounds are suitable in this context.

Suitable halogen compounds are organic chlorine and/or bromine compounds which are stable during the production and processing of the moulding compositions according to the invention, so that no corrosive gases are released and the effectiveness is not thereby impaired.

Halogen-containing additives C are for example

1. Chlorinated and brominated diphenyls, such as octachlorodiphenyl, deca-chlorodiphenyl, octabromodiphenyl, decabromodiphenyl.

2. Chlorinated and brominated diphenyl ethers, such as octa- and deca-chlorodiphenyl ether and octa- and decabromodiphenyl ether.

3. Chlorinated and brominated phthalic acid anhydride and its derivatives, such as phthalimides and bisphthalimides, e.g. tetrachloro- and tetrabromophthalic acid anhydride, tetrachloro- and tetrabromophthalimide, N,N'-ethylene-bis-tetrachloro- and N,N'-ethylene-bis-tetrabromophthalimide, N-methyltetra-chloro- and N-methyltetrabromophthalimide.

4. Chlorinated and brominated bisphenols, such as 2,2-bis-(3,5-di-chloro-4-hydroxyphenyl)-propane and 2,2-bis-(3,5-di-bromo-4-hydroxyphenyl)-propane.

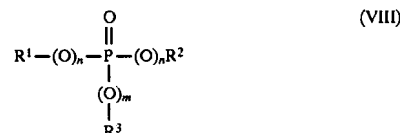
5. 2,2-bis-(3,5-di-chloro-4-hydroxyphenyl)-propane-oligocarbonate and 2,2-bis-(3,5-di-bromo-4-hydroxyphenyl)-propane-oligocarbonate with an average polycondensation degree of 2-20.

Bromine compounds are preferred to the chlorine compounds and halogen-free compounds to the latter.

Preferably suitable as flame retardants C are all phosphorus compounds conventionally used for the latter, in particular phosphine oxides and derivatives of acids of phosphorus and salts of acids and acid derivatives of phosphorus.

Preferred are derivatives (e.g. esters) of acids of phosphorus and their salts, wherein acids of phosphorus includes phosphoric acid, phosphonic acid, phosphinic acid, phosphorous acid, including in dehydrated form in each case, salts are preferably alkali metal, alkaline earth metal and ammonium salts of these acids and also their derivatives (for example partly esterified acids).

Particularly preferred phosphorus compounds are those of formula (VIII)



in which R¹, R² and R³ are independently of one another an optionally halogenated C₁-C₈-alkyl or an optionally halogenated and/or alkylated C₅- or C₆-cycloalkyl or an optionally halogenated and/or alkylated and/or aralkylated C₆-C₃₀-aryl, and "n" and "m" are independently of one another 0 or 1.

These phosphorus compounds are widely known (see for example Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie. Vol. 18, pages 301 ff, 1979). The aralkylated phosphorus compounds are for example described in DE-OS 38 24 356.0.

Optionally halogenated C₁-C₈-alkyl radicals as per (VIII) can be mono- or polyhalogenated, linear or branched. Examples of alkyl radicals are chloroethyl, 2-chloropropyl, 2,3-dibromopropyl, butyl, methyl or octyl.

Optionally halogenated and/or alkylated C₅- or C₆-cycloalkyls as per (VIII) are optionally mono- to polyhalogenated and/or alkylated C₅ or -C₆-cycloalkyls, for example cyclopentyl, cyclohexyl, 3,3,5-trimethylcyclohexyl and fully chlorinated cyclohexyl.

Optionally halogenated and/or alkylated and/or aralkylated C₆-C₃₀-aryl radicals as per (VIII) are optionally mono- or polynuclear, mono- or polyhalogenated and/or alkylated and/or aralkylated, e.g. chlorophenyl, bromophenyl, pentachlorophenyl, pentabromophenyl, phenyl, cresyl, isopropylphenyl, benzyl-substituted phenyl and naphthyl.

Phosphorus compounds as per formula (VIII) which are useable according to the invention are e.g. tributyl

phosphate, tris-(2-chloroethyl)phosphate, tris-(2,3-dibromopropyl)-phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctylphosphate, diphenyl-2-ethylcresylphosphate, tri-(isopropylphenyl)phosphate, tris-(p-benzylphenyl) phosphate, triphenylphosphine oxide, methanephosphonic acid dimethyl ester, methanephosphonic acid dipentyl ester and phenylphosphonic acid diethyl ester.

Suitable flame retardants are also dimeric and oligomeric phosphates whose molecular weight is less than 2000 g/mol, preferably less than 1000 g/mol. These are described for example in EP-A 0 363 608.

The moulding compositions according to the invention can contain conventional amounts of additional additives, glass fibres or polymers that cannot be processed like thermoplastics, such as polytetrafluoroethylene for example.

The moulding compositions according to the invention can be produced by mixing the ingredients in known manner and melt-compounding or melt-extruding them at elevated temperatures, preferably at 200° to 350° C., in conventional units, such as internal mixers, extruders or twin-shafted screws. The ingredients can be mixed sequentially or simultaneously. In particular cases it may be beneficial to produce pre-mixtures from the low-molecular weight additives and the magnesium-aluminium silicates.

The invention therefore also provides a method for producing the moulding compositions described by mixing the components at elevated temperature.

The moulding compositions according to the invention can be used to produce mouldings of any kind, e.g. by injection moulding. Examples of mouldings are: barrel sections (e.g. for household appliances such as fruit presses, coffee machines, mixers), cover plates for the building trade or car parts. They are also used for electrical appliances, e.g. for multipoint connectors, because they have very good electrical properties.

Mouldings can also be produced by deep drawing from previously produced slabs or sheets.

The invention therefore also provides the use of the moulding compositions described to produce mouldings.

EXAMPLES

Thermoplastic Polycarbonates

A1 Linear bisphenol A-polycarbonate with a relative solution viscosity of 1.286 (measured in CH_2Cl_2 at 25° C. and in a concentration of 0.5 g/100 ml.

A2 Styrene/acrylonitrile-copolymer (styrene/acrylonitrile ratio by weight 72:28) with an intrinsic viscosity of 0.55 dl/g (measurement in dimethylformamide at 20° C.).

A3 Graft polymer of 45 parts by weight of styrene and acrylonitrile in the ratio 72:28 on 55 parts by weight of particulate crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter $d_{50}=0.4 \mu\text{m}$), produced by emulsion polymerisation.

A4 Graft polymer A3+polytetrafluoroethylene.

The tetrafluoroethylene polymer is used as a coagulated mixture of an SAN-graft polymer emulsion as per A3 in water and a tetrafluoroethylene-polymer emulsion in water. The weight ratio of graft polymer emulsion A3 to the tetrafluoroethylene polymer in the mixture is 90 wt. % to 10 wt. %. The tetrafluoroethylene polymer emulsion possesses a solids content of 60 wt. %, the particle size lies between 0.05 and 0.5 μm . The SAN-graft polymer emulsion possesses a solids content of 34 wt. % and a mean latex particle size of 0.4 μm .

Additives B

Extremely finely divided inorganic powder B

B1. 160 g of TiN (average particle diameter 70 nm) are dispersed in 500 ml of water with vigorous stirring (dispersion D1) 1840 g of aqueous dispersion of the graft polymer A3 (36.2% solids) are introduced and the TiN/water dispersion (dispersion D1) is added in 60 min with vigorous stirring. The pH value of the aqueous dispersion of the graft polymer A3 is kept above 9. The dispersion obtained is stirred intensively for 6 h. The latex is then precipitated. A precipitation liquor consisting of 10 l water, 100 ml concentrated acetic acid and 200 g bitter salt ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) is introduced for this. The liquor is heated to 30° C. The dispersion is added with stirring, heated to 100° C. and held at this temperature for 10 min. The precipitation is cooled by the addition of water and washed sulphate-free on a table filter. The powder obtained is dried at 70° C. The mixture contains 8 wt. % TiN of 70 nm average diameter.

B2 Production of analogous B1. TiN is replaced by TiO_2 . The completed mixture contains 7.5 wt. % TiO_2 . The particle size of the TiO_2 used comes to 5 nm.

B2.1 Production of analogous B1. The TiO_2 used instead of TiN has a mean particle diameter of 250 nm. Its quantity in the mixture comes to 7.5 wt. %.

B3. Production of analogous B1. TiN is replaced by boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The completed mixture contains 8.0 wt. % boehmite. The particle size of the boehmite comes to 12 nm.

C. Flame retardant m-phenylene-bis-diphenyl phosphate

Production and testing of the moulding compositions according to the invention

The flame-resistant thermoplastic moulding compositions are produced by mixing the ingredients A, B and C in a small mixer of the W 50 E type of the company BRABENDER OHG, Duisberg, at 210° to 230° C., with a speed of 60 min^{-1} and a mixing time of 10 min. The moulding compositions produced were pressed on an electrically heated laboratory press of the POLYSTAT 200 T type of the company SCHWABENTHAN into plates 1.6 mm thick. The pressing temperature came to 200° C., the pressing pressure to 200 bar and the pressing time to 5 min.

The fire behaviour of the samples was measured according to UL-Subj. 94 V on rods with the dimensions 127 mm×12.7 mm×1.6 mm.

The rods were mounted vertically in such a way that the underside of the test specimen was located 305 mm above a strip of bandaging material. Each test rod was ignited individually by means of two successive ignition operations of 10 s duration. The burning properties after each ignition operation were observed and the sample was rated accordingly. A bunsen burner with a 10 mm (3.8 inch) high blue flame of natural gas with a thermal unit of $3.73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot) was used to ignite the sample.

In order to evaluate the fire behaviour, each test specimen was flame-treated twice for a period of 10 s in each case. After removal of the ignition source the burning time was measured. Five test specimens were used for each test and the 5 burning times measured averaged.

TABLE 1

Composition and properties of the moulding compositions										Burning time (s) ¹⁾
Ex.	A1 (wt. %)	A2 (wt. %)	A3 (wt. %)	A4 (wt. %)	B1 (wt. %)	B2 (wt. %)	B2.1 (wt. %)	B3 (wt. %)	C (wt. %)	
1 ²⁾	70	3	8	4	—	—	—	—	15	4.0
2	70	5	6	—	4	—	—	—	15	2.4
3	70	5	—	—	10	—	—	—	15	1.9
4	70	5	6	—	—	4	—	—	15	1.1
5	70	5	—	—	—	10	—	—	15	0.5
6	70	5	6	—	—	—	—	4	15	0.6
7	70	5	—	—	—	—	—	10	15	0.4
8 ²⁾	70	5	6	—	—	—	4	—	15	6.1
9 ²⁾	70	5	—	—	—	—	10	—	15	4.4

¹⁾Fire behaviour: mean burning time in seconds

²⁾Comparison tests

It emerges clearly from Examples 2 to 7 according to the invention that a combination of extremely finely divided inorganic powder and a phosphate as flame retardant leads to a significant reduction in the burning times of the polycarbonate/ABS moulding compositions. Various metal compounds such as TiN, TiO₂ or Al₂O₃·H₂O (boehmite) are suitable for this purpose.

A coarse-particle inorganic powder (comparison example 8) does not show this effect.

We claim:

1. A thermoplastic moulding composition consisting essentially of:

A. A thermoplastic polycarbonate which may be partly or wholly replaced by an aromatic polyester carbonate or partly replaced by at least one thermoplastic homo- or copolymer;

B. 0.01 to 50 wt. %, based on the weight of component A, of an extremely finely divided inorganic powder having a mean particle diameter of 0.1 to 100 nm, the inorganic powder consisting of one or more metals or metal compounds of one or more metals of the 1st to 5th main group or 1st to 8th sub-group of the periodic table; and

C. 0.1 to 50 wt. %, based on the weight of component A, of a flame retardant.

2. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the metal or metal compound of component B is selected from a metal of the 2nd to 5th main group or 4th to 8th sub-group of the periodic table.

3. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the metal or metal compound of component B is selected from a metal of the 3rd to 5th main group or 4th to 8th sub-group of the periodic table.

4. The thermoplastic moulding composition according to claim 2, wherein the metal compound of component B comprises an oxide of the metal of the 3rd to 5th main group or 4th to 8th sub-group of the periodic table.

5. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the metal compound of component B comprises the metal and an element selected from the group consisting of oxygen, carbon, nitrogen, hydrogen, sulfur, silicon, and a mixture thereof.

6. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the metal compound of component B is TiN, TiO₂, SiO₂, SnO₂, WC, ZnO, ZrO₂, an iron oxide, an aluminum oxide, an aluminum phosphate, or a mixture thereof, optionally doped with another element.

7. The thermoplastic moulding composition according to claim 6, wherein the metal compound of component B is the aluminum oxide, TiO₂, or TiN.

8. The thermoplastic moulding composition according to claim 7, wherein the aluminum oxide is Al₂O₃ or boehmite.

9. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the extremely finely divided inorganic powder has a mean particle diameter of 1 to 50 nm.

10. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the at least one thermoplastic homo- or copolymer of component A is of an ethylenically unsaturated monomer.

11. The thermoplastic moulding composition according to claim 10, wherein the at least one thermoplastic homo- or copolymer of component A is ethylene, propylene, vinyl acetate, styrene, 2-methyl styrene, styrene substituted in the ring, acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic acid anhydride, N-substituted maleinimide, 1-3-butadiene, isopropene, C₁-C₁₈ alkyl acrylate, and methacrylate.

12. The thermoplastic moulding composition according to claim 11, wherein the at least one thermoplastic homo- or copolymer of component A is a) a rubber-free vinyl polymer, b) a rubber-containing vinyl polymer, or c) a mixture thereof.

13. The thermoplastic moulding composition according to claim 12, wherein the at least one thermoplastic homo- or copolymer of component A contains:

(a) 50 to 98 wt. % of styrene, α -methyl styrene, styrene substituted in the ring, methyl methacrylate, or a mixture thereof, and

(b) 2 to 50 wt. % of acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic acid anhydride, N-substituted maleinimide, or a mixture thereof.

14. The thermoplastic moulding composition according to claim 12, wherein the rubber-containing vinyl polymer of component A is a diene rubber, a polyacrylate rubber, or a silicone rubber.

15. The thermoplastic moulding composition according to claim 12, wherein the rubber-containing vinyl polymer of component A comprises a graft polymer.

16. The thermoplastic moulding composition according to claim 15, wherein component A is a mixture of the thermoplastic polycarbonate and the graft polymer.

17. The thermoplastic moulding composition according to claim 15, wherein the graft polymer of component A comprises 5 to 95 wt. % of a mixture of:

(1) 50 to 95 wt. % of styrene, α -methyl styrene, styrene substituted in a halogen or methyl ring, methyl methacrylate, or a mixture thereof;

(2) 5 to 50 wt. % of acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic acid anhydride, C₁-C₄-

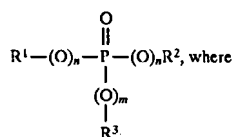
13

alkyl- or phenyl-N-substituted maleinimide, or a mixture thereof; and

(3) 5 to 95 wt. % of a rubber polymer having a glass transition temperature of less than -10°C .

18. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the flame retardant of component C comprises a halogen-free compound.

19. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the flame retardant of component C comprises a phosphorous compound of formula (VIII):



(VIII)

14

R^1 , R^2 , and R^3 , independently of one another, are an optionally halogenated C_1 - C_8 alkyl, an optionally halogenated and/or alkylated C_5 - C_6 cycloalkyl, or an optionally halogenated and/or alkylated C_6 - C_{30} aryl, and

n and m , independently of one another, are 0 or 1.

20. The thermoplastic moulding composition according to claim 1, wherein the flame retardant of component C comprises a dimeric or oligomeric phosphate having a molecular weight of less than 2000 g/mol.

21. The thermoplastic moulding composition according to claim 12, wherein the rubber-containing vinyl polymer of component A is an ethylene-propylene-diene rubber.

* * * * *

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION

PATENT NO. : 5,849,827

DATED : December 15, 1998

INVENTOR(S) : Michael Bodiger, et al.

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent is hereby corrected as shown below:

Column 12, line 31, (claim 11, line 4), change "2-methyl styrene" to - α -methyl styrene - .

Column 11, line 48 (claim 3, line 2), change "claim 1" to - - claim 2 - - .

Column 11, line 52 (claim 4, line 2), change "claim 2" to - - claim 3 - - .

Signed and Sealed this
Thirtieth Day of November, 1999

Attest:



Q. TODD DICKINSON

Attesting Officer

Acting Commissioner of Patents and Trademarks

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Thomas Eckel et al.
Serial No. : 09/485,288
Filed : July 2, 2000
For : FLAMERESISTANT ABS POLYCARBONATE
MOULDABLE MATERIALS
Art Unit : 1714
Examiner : Peter Szekely

101/m
05/15/03
2003 1 3 2003

DECLARATION

I, Thomas Eckel, residing at Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen, Germany, declare as follows:

- 1) that I have the following technical education and experience:
 - a) I am a chemist having studied at the Phillips-Universität of Marburg, Germany, from 1978 to 1987,
 - b) I received the degree of doctor rer. nat. at the Phillips-Universität of Marburg in the year of 1987,
 - c) I am employed by Bayer AG since July 1987 in the Research Department especially handling polymer blends;
- 2) that I am one of the Inventors of U.S. Patent Application Serial No. 09/485,288, filed July 2, 2000
- 3) that the following tests were carried out under my immediate supervision and control:

Le A 32 524-US

page 1 of 4

Experimental results

Component A

A linear polycarbonate based on bisphenol A, with a relative solution viscosity of 1.252, as measured in CH_2Cl_2 as the solvent at 25 °C and at a concentration of 0.5 g/100 ml.

Component B

A graft polymer of 45 parts by weight of a copolymer of styrene and acrylonitrile in a ratio of 72:28 on 55 parts by weight of particulate, crosslinked polybutadiene rubber (average particle diameter d_{50} 0.3 μm), produced by emulsion polymerisation.

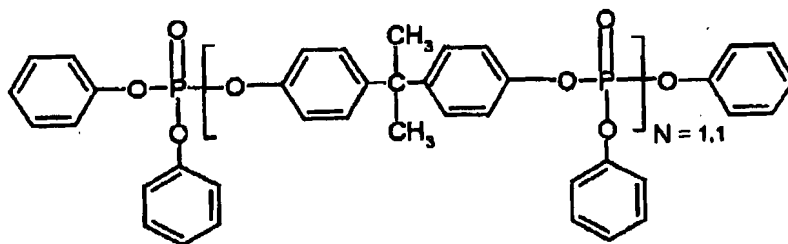
Component B1

- as Component B, but average particle diameter d_{50} 0.4 μm

Component C

A styrene/acrylonitrile copolymer with a ratio by weight of styrene/acrylonitrile of 72:28 and a limiting viscosity 0.55 dl/g (as measured in dimethylformamide at 20 °C).

Component D 4



Component E

PTFE: polytetrafluoroethylene
used as PTFE/ABS masterbatch (wt. ratio 10:90)
ABS: component B

Component F

Pural® 200, a Aluminumoxid hydroxide (average particle diameter of 50 nm) of Fa. Condea, Hamburg, Deutschland, corresponding to a Boehmite as described in US-A 5,849,827 (col. 10, lines 30-33).

Le A 32 524-US

page 2 of 4

Production and testing of moulding compositions

The components were mixed in a 3-litre internal kneader. Mouldings were produced in an Arburg Type 270 E injection moulding machine at 260 °C.

The tensile modulus of elasticity was determined according to DIN 53 457/ISO 527.

The tensile strength (tensile test) was determined according to ISO 527/DIN 53 455.

Vicat B was determined according to DIN 53460.

Table


		Ex.1 according to the invention	Ex. 2 comparison
Components	A	65.7	65.7
	B	7.0	-
	B 1	-	7.0
	C	7.5	7.5
	D.4	14.0	14.0
	E	4.5	4.5
	F	0.8	0.8
	release agent	0.5	0.5
Vicat B 120	[°C]	99	99
tensile modulus of elasticity	[N/mm ²]	2579	2460
tensile strength	[N/mm ²]	63.6	61.3
percentage elongation at break	[%]	52.5	42.3

The comparison examples only differ in the particle size of the graft polymer B and B 1. The compositions according to the invention contains a graft polymer having an average particle size of 0.3 µm which is within the claimed scope of the particle size of 0.2 µm to 0.35 µm. The comparative composition contains a graft polymer having an average particle size of 0.4 µm which is outside of the claimed scope of particle size. It can be seen that the Example 1 according to the invention exhibit a better tensile strength, tensile modulus of elasticity as well as percentage elongation at break than a composition according to US-A 5,849,827 (Ex. 2)

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

MAY 13 2003

THOMAS ECKEL

Signed at Dormagen, 10. April 2003  ✓

Le A 32 524-US

page 4 of 4